

Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

154. BAND, 3. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 10. DEZEMBER 1956)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30

Fernsprecher 27901

Berlin W 35, Reichpietschufer 20

Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56

Fernsprecher 40535

Band 154

Inhaltsverzeichnis

Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Ganguli, N. C., Paper Disk Electrophoresis in the Determination of Isoelectric Points of Amino Acids. With 1 figure in the text	161
Eisenbrand, J., und D. Pfeil, Beiträge zur Fluorimetrie. II. Über die Verwendung kurzwelligen Ultraviolets zu analytischen Zwecken. Mit 1 Textabbildung	167
Ziegler, M., O. Glemser und N. Petri, Die photometrische Bestimmungsmethode des Eisens mit Tri-n-butylammoniumsalz und 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure. Mit 4 Textabbildungen	170
Wehber, P., Chelatometrie. XIII. Zur Maskierung von Titan(IV)-Ionen . .	182
Jach, Z., J. Pačovský und M. Svach, Beitrag zur ascorbinometrischen Cer(IV)-Bestimmung	185
Castiglioni, A., und R. Pilleri, Papierchromatographischer Nachweis der Saccharose in der Milch	187

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Paper Disk Electrophoresis in the Determination of Isoelectric Points of Amino Acids

By

NRIPENDRA C. GANGULI

With 1 figure in the text

(Eingegangen am 27. August 1956)

A new device of paper disk electrophoresis for the separation of serum proteins has very recently been reported by GANGULI⁵. In order to find the suitability of the apparatus, the movement of amino acids in buffer solution at different p_H has been studied with the apparatus⁶. This paper deals with a detailed study on the mobility of amino acids and the isoelectric points of amino acids have been determined using this apparatus.

Reagents and Apparatus

Filter paper. A filter paper disk, Whatman no. 1, of 21.0 cm diameter was used. A circle of 16.0 cm diameter was drawn at the centre. The circumference of this circle was then equally divided into 16 divisions. 16 equal V shaped wedges were made on the paper circumference as done previously⁶.

Amino acid solutions. 0.5 mM each of Merck's amino acids were dissolved singly in 10% isopropyl alcohol.

Ninhydrin colour reagent. Ninhydrin (0.2 g), reagent grade (E. Merck) was dissolved in 100 ml of absolute acetone. The reagent was applied by spraying. The reagent solution was stored in an amber colour bottle in a refrigerator.

Micropipett. 0.1 ml blood pipett divided into 100 equal divisions was used for the purpose. Approximately 2—3 μ l of the amino acid solution were applied on the paper.

Buffer solution. Three buffer solutions were used in order to get different p_H varying from 2—12.

- a) for p_H 2—7: citric acid-phosphate buffer was used,
- b) for p_H 8—10: potassium chloride-sodium hydroxide buffer was used,
- c) for p_H 10—12: sodium hydrogen phosphate-sodium hydroxide buffer was used.

All these buffers were prepared according to the methods as described by BRITTON¹.

Agar-bridges. A 3% solution of agar in 5% potassium chloride was prepared and filled in glass tubes of 4 mm diameter. The tubes were then allowed to set. Agar-bridges were kept in a 5% solution of potassium chloride when not in use.

Current. A current of 8 mA was used throughout the whole system.

Potential. A voltage of 220 D.C. was used for the purpose from the main line.

Apparatus. The apparatus used was that of described by GANGULI⁵.

Method

A circle of 1.5 cm radius was drawn at the centre of the filter paper as mentioned above. The circumference of the circle was divided equally into 12 divisions. Small circles of 4 mm diameter were then drawn at each of these divisions on the circumference of the big circle. The paper was soaked in the respective buffer and the excess buffer was pressed out by keeping the paper inside two filter paper sheets and by gentle pressing. After that the paper was fitted in the apparatus by the exact method as described previously⁵. The outer and the innermost Petri dishes contain the buffer as before. The amino acid solution was then delivered on the small circle on the paper from separate micropipettes. A hole of 1 cm diameter was made at the centre and a paper wick (3.0×2.0 cm) rolled up as usual was fitted at the centre. The agar-bridges were then fitted to complete the electrical circuit.

Two similar sets of experiments were performed with amino acids in order to note their movement from anode and cathode at the same p_H of buffer solution. This was done by simply changing the positions of the agar-bridges. Once the positive end of the agar-bridge was fitted at the centre whereas negative end of the other bridge was at the circumference and another by altering the positions of the two bridges.

The current was allowed to flow as soon as the connections were made ready. A current of 8 mA was always allowed to flow through the whole system which was recorded from the ammeter set in the line. The current was kept more or less fixed at 8 mA by an adjustment with agar-bridges of different lengths at the position between electrode vessel and buffer on outer Petri dish. The current was allowed to flow for a fixed period of one hour. After the elasp of the said period, the paper was taken out carefully and laid down on glass plate uniformly so that there may not be any air bubble inbetween glass plate and the wet filter paper. The plate was kept in an electrically heated air oven at 80° – 100° C. After this the dried paper was sprayed with the ninhydrin colour reagent and heated as usual for the detection of the amino acid. The distance moved by the amino acids was calculated from the position where it was spotted to the centre of the arc of the amino acid on the paper.

Results and Discussion

In order to examine the applicability of the apparatus used for separating the serum proteins⁵ in studying the movement of different amino acids in buffer solutions of different p_H and also for evaluating the isoelectric points of amino acids, following studies had been made. The results are discussed below.

i) *Suitability of the apparatus in amino acid electrophoresis on paper.* The electrophoresis of amino acid on paper strips have been tried by DURRUM⁴ and others⁷. Whether this apparatus finds its use for the purpose, following preliminary experiments were performed. A 5N acetic acid solution was prepared and used as buffer for the conductance of current. A paper disk was soaked in 5N acetic acid and used as described above for studying the movements of amino acids. Firstly, the centre of the paper was made the positive end by making connections with agar-bridges. Secondly, the same operation was done by reversing the polarity of the paper. It has been observed after spraying the paper that the amino acids had only moved from the centre towards the circumference when the centre was made the positive end. With the reversed arrangement no

trace of amino acids were found on the paper circle. This observation shows that the amino acids at acidic p_H moves from the anode to the cathode.

ii) *Mobility of amino acids in buffer solutions at different p_H .* The mobility of different amino acids were studied by the procedure as described above. The p_H range of the buffer was from 2.0 to 10.0. A set of experiments was performed at p_H varying from 2 to 7 by using citric acid-phosphate buffer. Another set was performed at p_H 8 to 10 using potassium chloride-sodium hydroxide buffer. The results thus obtained are represented in table 1 (p. 164).

From results in table 1 it can be seen that most of the amino acids tried the movement was from the anode towards the cathode within a p_H range of 2 to 5 excepting aspartic acid and glutamic acid which moved in the above direction upto a p_H 2 and 3 respectively. Cystine, cysteine, glycine, alanine, asparagine, threonine, serine, valine, methionine, phenylalanine and leucine (group I) moved from the anode to cathode upto a p_H of 5 after which they begin to move in opposite direction. Alanine, isoleucine, norleucine and proline (group II) moved from anode to cathode upto

a p_H of 6. Histidine (group III) moved upto a p_H of 7. Only lysine and arginine (group IV) moved from the anode towards the cathode for a long range of p_H which is of the order of 9 and 10 respectively. With the increase in p_H , every amino acid decreases in the distance of movement

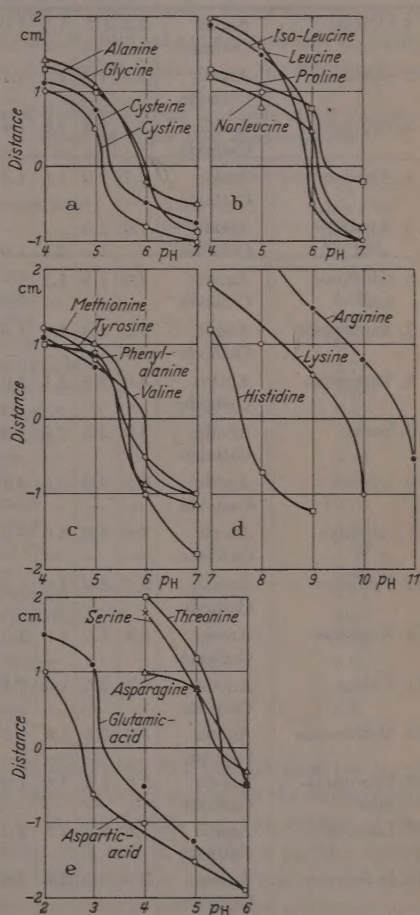


Fig. 1. Isoelectric points of amino acids

Table 1. *Mobility of Amino Acids in Buffer Solutions at different pH*
Current applied — 8 mA, period of electrophoresis — 1 hour

Amino acid	Spotted at	Mobility at different pH in centimeter										
		pH 1.5*	pH 2.0	pH 3.0	pH 4.0	pH 5.0	pH 6.0	pH 7.0	pH 8.0	pH 9.0	pH 10.0	pH 11.0 ⁺
1. Cystine	Anode	2.2	1.7	1.5	1.0	0.5	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.8	1.0	2.5	3.5	—	—
2. Cysteine	Anode	2.3	1.8	1.7	1.1	0.8	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.5	0.7	1.0	2.2	3.6	—
3. Glycine	Anode	3.3	2.6	1.6	1.4	1.1	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.2	0.5	0.9	1.8	2.1	—
4. Alanine	Anode	3.7	2.9	1.5	1.3	1.0	0.5	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.2	0.9	1.5	1.8	2.0	—
5. Aspartic acid	Anode	1.9	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	0.6	1.0	1.5	1.8	2.0	2.5	3.5	4.5	—
6. Glutamic acid	Anode	2.0	1.5	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	0.5	1.2	1.8	2.2	2.6	3.0	4.2	—
7. Asparagine	Anode	2.5	1.8	1.6	1.0	0.8	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.3	0.8	1.0	1.8	3.0	—
8. Threonine	Anode	3.0	2.2	2.1	2.0	1.2	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.5	0.8	1.0	1.8	2.6	—
9. Serine	Anode	3.0	2.2	2.0	1.8	0.8	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.6	2.0	2.6	—
10. Lysine	Anode	6.5	6.0	5.5	4.2	3.9	2.8	1.8	1.0	0.6	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—
11. Arginine	Anode	7.0	6.5	6.0	5.2	4.6	4.0	3.5	2.8	1.5	0.8	—
	Cathode	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
12. Tyrosine	Anode	2.8	2.0	1.8	1.2	0.8	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.2	2.2	2.8	—
13. Histidine	Anode	5.2	4.5	3.8	3.5	3.0	2.0	1.2	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	—	—	0.7	1.2	1.8	—
14. Valine	Anode	3.1	2.5	1.5	1.1	0.7	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.3	1.8	2.3	—
15. Methionine	Anode	3.0	2.3	1.6	1.2	1.0	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.8	1.2	1.8	2.3	2.5	—
16. Phenylalanine	Anode	2.6	1.8	1.6	1.0	0.8	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	1.0	1.8	2.3	2.5	2.8	—
17. Leucine	Anode	3.5	2.8	2.5	2.0	1.6	—	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.8	1.9	2.0	—
18. Isoleucine	Anode	3.8	3.0	2.8	1.8	1.5	1.0	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	—	1.0	1.5	1.8	2.0	—
19. Norleucine	Anode	4.0	3.2	2.8	1.2	0.8	0.5	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	—	0.8	1.0	1.3	1.9	—
20. Proline	Anode	4.8	3.5	3.0	1.3	1.0	0.8	—	—	—	—	—
	Cathode	—	—	—	—	—	—	0.2	0.8	1.5	1.8	—

* pH 1.5 was maintained by using 5 N acetic acid solution.

⁺ pH 11.0 was only used in the case of arginine as it is the only amino found to move in one direction upto pH 10.0.

when spotted at the positive end. Amino acids in group I begin to increase in mobility after a p_H of 5 when spotted at the negative end. Group II begins to increase in mobility after p_H 6 and group III from 7 while group IV from p_H 9 and 10.

iii) *Evaluation of isoelectric point of amino acid.* From the results in table 1, the isoelectric point of each individual amino acid can be easily determined by plotting curves of mobility against p_H for every amino acid as shown in fig. 1.

From fig. 1 the approximate isoelectric point of amino acids were calculated and the results are expressed in table 2. A comparison of the observed results by this method with that of previously reported by other methods^{3,8} is also shown in the same table. From the results reported by COHN and EDSALL², it can be seen that these observed results are in good agreement with the previously reported one.

iv) *Relative mobility of amino acids.* In order to get an idea about the relative mobility of amino acids by this method two sets of experiments were performed. For this purpose the p_H of choice were 2 and 10 because at these two p_H , almost all the amino acids studied have the same polarity. In the former p_H , the centre of the paper disk was made the positive end and in the later p_H the centre was made the negative end and naturally the amino acids were then spotted at the centre and their movement towards the circumference was studied. The results thus obtained are represented in table 3 (p. 166).

From the results in table 3 some interesting points can be noted. Firstly, at p_H 2 aspartic acid is the slowest moving amino acid while arginine is fast moving one. At this p_H aspartic acid, glutamic acid, asparagine, tyrosine, threonine, methionine, valine, glycine, alanine, proline, histidine, lysine and arginine will separate from each other as

Table 2. *Isoelectric Point of Amino Acids as determined by Paper Disk Electrophoresis*

Amino acids	Isoelectric point	
	Authors value (calculated from fig. 1)	Values from COHN and EDSALL ²
Cystine . . .	5.1	5.03
Cysteine . . .	5.2	5.07
Glycine . . .	5.9	5.97
Alanine . . .	6.0	6.0
Aspartic acid .	2.7	2.77
Glutamic acid .	3.2	3.22
Asparagine . .	5.4	5.41
Threonine . . .	5.5	—
Serine	5.71	5.68
Lysine	9.7	9.7
Arginine . . .	10.7	10.76
Tyrosine . . .	5.6	5.66
Histidine . . .	7.6	7.59
Valine	6.0	5.96
Methionine . .	5.7	5.74
Phenylalanine .	5.5	5.48
Leucine	5.9	5.98
Isoleucine . . .	6.0	6.02
Norleucine . .	6.1	6.08
Proline	6.3	6.3

evident from the mobility ratio values in the table. Secondly, leucine, isoleucine, norleucine, the group of amino acids which has got equal R_f values in almost all solvents in paper chromatography, have got different ratio values at this p_H and actually was found to separate from each other when spotted together. So, with this apparatus at p_H 2, this group of amino acids can be separated. At p_H 10, the mobility of the amino acids

Table 3. *Relative Mobility of Amino Acids*

At p_H 2, the distance moved by arginine is taken to be unity, at p_H 10, the distance moved by aspartic acid is taken to be unity

Amino acid	Mobility ratio per hour	
	p_H 2 Amino acid/Arginine	p_H 10 Amino acid/Aspartic acid
Cystine	1.7/6.5 = 0.26	3.5/4.5 = 0.77
Cysteine	1.8/6.5 = 0.27	3.6/4.5 = 0.80
Glycine	2.6/6.5 = 0.40	2.1/4.5 = 0.46
Alanine	2.9/6.5 = 0.44	2.0/4.5 = 0.33
Aspartic acid	1.0/6.5 = 0.15	4.5/4.5 = 1.0
Glutamic acid	1.5/6.5 = 0.23	4.2/4.5 = 0.93
Asparagine	1.8/6.5 = 0.27	3.0/4.5 = 0.66
Threonine	2.2/6.5 = 0.33	2.6/4.5 = 0.57
Serine	2.2/6.5 = 0.33	2.6/4.5 = 0.57
Lysine	6.0/6.5 = 0.92	1.0/4.5 = 0.22
Arginine	6.5/6.5 = 1.0	0.8/4.5 = 0.17
Tyrosine	2.0/6.5 = 0.30	2.8/4.5 = 0.62
Histidine	4.5/6.5 = 0.69	1.8/4.5 = 0.40
Valine	2.5/6.5 = 0.38	2.3/4.5 = 0.51
Methionine	2.3/6.5 = 0.35	2.5/4.5 = 0.55
Phenylalanine	1.8/6.5 = 0.27	2.8/4.5 = 0.62
Leucine	2.8/6.5 = 0.43	2.0/4.5 = 0.33
Isoleucine	3.0/6.5 = 0.46	2.0/4.5 = 0.33
Norleucine	3.2/6.5 = 0.49	1.9/4.5 = 0.42
Proline	3.5/6.5 = 0.53	1.8/4.5 = 0.40

is almost the reverse when compared with the mobility at p_H 2. Aspartic acid is the fast moving and arginine the slow moving amino acid. Glutamic acid, cysteine, cystine, asparagine, phenylalanine, tyrosine, threonine, serine, methionine, valine, glycine, norleucine, histidine, proline, leucine, isoleucine, alanine, lysine move next.

Summary

A method is described for studying the mobility of different amino acids in buffer solutions of different p_H using the paper disk electrophoretic apparatus. From the mobility of amino acids the isoelectric point of individual amino acids has been calculated. The results obtained are in good agreement with those obtained by others.

Acknowledgement. The author is deeply indebted to Prof. B. C. GUHA and Dr. S. C. ROY of the Department of Applied Chemistry, Calcutta University for their kind interest in the work.

References

- ¹ BRITTON, H. T. S.: Hydrogen Ions, Chapman & Hall Ltd., 1929. — ² COHN, E. J., and J. T. EDSALL: Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publ. Corp., 1943. — ³ CZARNETZKY, E. J., and C. L. A. SCHMIDT: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **204**, 129 (1932). — ⁴ DURRUM, E. L.: J. Colloid Sci. **6**, 274 (1951). — ⁵ GANGULI, N. C.: Analyt. Chemistry **28**, 1499 (1956). — ⁶ GANGULI, N. C.: Naturwissenschaften **43**, 326 (1956). — ⁷ KICKHÖFEN, B., and O. WESTPHAL: Z. Naturforsch. **7b**, 659 (1952). — ⁸ MIYAMOTO, S., and C. L. A. SCHMIDT: J. biol. Chemistry **90**, 165 (1931).

Dr. NRIPENDRA CHANDRA GANGULI, D. Sc., Department of Applied Chemistry
University College of Science & Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9,
India

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

Beiträge zur Fluorimetrie

II. Über die Verwendung kurzwelligen Ultraviolett zu analytischen Zwecken^{1a}

Von

J. EISENBRAND und D. PFEIL

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 3. September 1956)

Über die Eignung kürzerwelligen Ultraviolett als 366 m μ zum Nachweis von Purinen und Pyrimidinen auf Papierchromatogrammen berichteten HOLIDAY u. JOHNSON⁵, die eine Leuchtröhre mit Strahlungsschwerpunkt 253,7 m μ verwendeten. Mit der gleichen Lichtquelle maßen K. WALLENFELS u. W. CHRISTIAN⁷ die Lichtabsorption von Nucleosiden und Nucleotiden in Lösungen unter Verwendung von Quarzküvetten, Fluoreszenzschirm und Photozelle.

In unseren letzten Mitteilungen^{2, 6} wurde gezeigt, daß kurzwelliges Ultraviolett geeignet ist, auf chromatographischem Papier Verbindungen nachzuweisen, die genügend hohe Lichtabsorption besitzen, auch wenn sie nicht fluorescieren. Das Papier wirkt dabei wie ein lichtdurchlässiger Fluoreszenzschirm, auf welchem die lichtabsorbierenden Substanzen (z. B. Coffein, Kreatinin, Maltol, Theobromin, Trigonellin), nötigenfalls unter Hinzunahme geeigneter Komplementärfilter (z. B. OG 4*) oder auch im Kontaktphotogramm als dunkle Flecken beim Durchleuchten

* Hersteller: Firma Schott & Gen., Mainz.

des Papiers sichtbar werden. Wir erwarteten, daß diese Methodik allgemein anwendbar sei und untersuchten zur Prüfung dieser Frage zunächst einige anorganische Salze, von denen bekannt ist, daß sie Lichtabsorption im Ultraviolett besitzen. Die untersuchten Flecken hatten den Durchmesser von etwa 1 cm und waren im allgemeinen mit 0,1—0,5 ml Lösung hergestellt. Die Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1. Wahrnehmbarkeit einiger anorganischer Salze bei 253,7 m μ und 366 m μ auf chromatographischem Papier, Schl. & Sch. 2043b

Substanz	Konzentr. %	253,7 m μ		366 m μ	
		ohne Filter	mit Filter	ohne Filter	mit Filter
Natriumnitrat . .	10	dunkel- blau	grau- schwarz	0	0
Natriumjodid . .	1	dunkel- blau	grau- schwarz	0	0
Natriumnitrit . .	1	dunkel- blau	grau- schwarz	dunkel- blau	grau- schwarz
Natriumthiosulfat .	1	dunkel- blau	grau- schwarz	0	0

Die Flecken sehen also alle gleichartig aus, obwohl es sich um chemisch ganz verschiedene Substanzen handelt. Außer Natriumnitrit zeigen die Salze nur mit kurzwelligem Ultraviolett die Erscheinung. Dies steht im Einklang mit den Daten der Lichtabsorption. Damit stimmt auch überein, daß man bei Nitraten konzentriertere Lösungen zur Sichtbarmachung der Flecken benötigt als bei den übrigen Salzen. Salze, die keine Lichtabsorption bei 253,7 m μ besitzen, z. B. Na₂SO₄, NaCl, NaBr und Na₂HPO₄ zeigen keine dunklen Flecken auf Papier. Dagegen tun dies wieder viele organische Verbindungen. Wie wir feststellen konnten, sind es stets solche, die ausreichende bis große Lichtabsorption bei 253,7 m μ besitzen.

Es sind z. B. nachweisbar in Lösungen von 1 mg-%: Ascorbinsäure, Äthylvanillin, Benzidin, Coffein, Harnsäure, Kreatinin, Natriumnucleinat, Theobromin, Trigonellin, Tryptophan, Vanillin.

In Lösungen von 10 mg-% sind nachweisbar: Anilinsulfat, Benzoesäure, Natriumdiphenylhydantoinat, Phloroglucin, Pyrogallol, Resorcin, Tyrosin.

Diese Beispiele lassen sich beliebig vermehren, wenn man als Gesichtspunkt ausreichende Lichtabsorption nimmt. Analytisches Interesse dürften allerdings in erster Linie Substanzen mit genügend großen Lichtabsorptionen bei 253,7 m μ finden, während ein Stoff wie Natriumnitrat, dessen Lichtabsorption nur den tausendsten Teil von der des Coffeins beträgt, höchstens als Eichsubstanz zur Herstellung haltbarer und definierter Flecken in Betracht kommen könnte, denn man braucht von ihm die tausendfache Menge, um den gleichen dunklen Flecken wie mit 10 μ g Coffein zu erhalten.

Die genannten Verbindungen sind durchwegs solche, die nicht oder nur schwach fluorescieren.

Aber auch fluorescierende Verbindungen, wie Salicylsäure, lassen sich bei dieser Papierdurchleuchtungsmethode erkennen. Allerdings treten in diesem Fall bei den hier untersuchten Konzentrationen nicht dunkle, sondern helle (luminescierende) Flecken auf*.

Der Nachweis der Flecken als Fluoreszenzen ergab schon mit $0,01 \mu\text{g}$ deutliche Lumineszenzen bei $253,7 \text{ m}\mu$. Im langwelligeren Ultraviolett von $366 \text{ m}\mu$ (verwendet wurde eine MAZDA-Lampe) ist dagegen die Lumineszenz erst deutlich mit $0,3 \mu\text{g}$. Die teilweise bekannte^{3, 4, 8} und von uns über einen großen Bereich neu gemessene Lichtabsorptionskurve der Salicylsäure* und ihres Natriumsalzes mit der früher beschriebenen Apparatur sowie die sehr stark alkalischen Lösungen (Abb. 1) erklärt die beobachteten Erscheinungen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das fluoreszenzerregende Licht nicht völlig spektralrein ist, so daß die Zunahme seiner Intensität nicht so groß ist wie die Zunahme der Lichtabsorption für spektralreines Licht von $366\text{—}253,7 \text{ m}\mu$. Allerdings geht aus der Absorptionskurve auch hervor, daß bei Salicylsäure für Erregung von Lumineszenz nicht die Hg-Linie $253,7 \text{ m}\mu$ sondern die Linien bei $313 \text{ m}\mu$ die günstigen sind. Versuche hierzu wurden bereits früher für Lösungen veröffentlicht¹. Aber auch mit $253,7 \text{ m}\mu$ wird eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung des Nachweises gegenüber $366 \text{ m}\mu$ erreicht, im Einklang mit der Zunahme der Lichtabsorption, die auch für die Zunahme der Fluoreszenzintensität maßgebend ist.

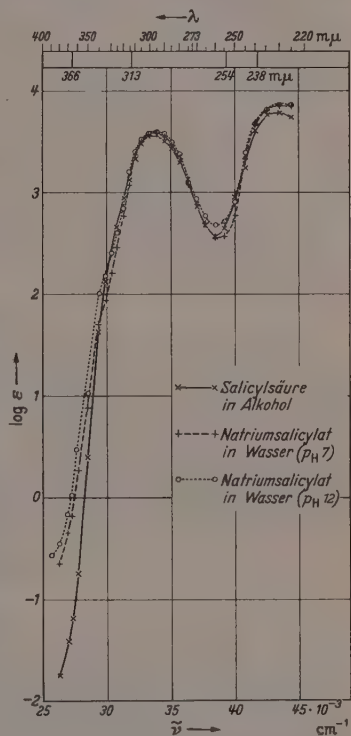


Abb. 1. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Salicylsäure und ihrer Natriumsalze

* Präparat von E. Merck mit konstanter Verbrennungswärme. Aus dem gleichen Präparat wurden mit Natronlauge (p. a.) das Salz und die stark alkalische Lösung hergestellt.

Zusammenfassung

1. Die Verwendung von Quecksilberleuchtröhren mit Strahlungsschwerpunkt 253,7 m μ gestattet, zahlreiche Substanzen papierchromatographisch ohne Verwendung von Sprühreagentien und anderen zusätzlichen Maßnahmen nachzuweisen. Bei 366 m μ sind diese Substanzen nicht nachweisbar.

2. Für die meisten dieser Substanzen, welche nicht fluorescieren, handelt es sich dabei um einen Nachweis durch Lichtabsorption, wobei das Papier als Fluoreszenzschirm wirkt.

3. Für eine kleinere Anzahl von Substanzen, welche das absorbierte Licht in Fluoreszenz verwandeln (z. B. Salicylsäure), steigt die Intensität der Fluoreszenz gegenüber der bei 366 m μ entsprechend dem Anstieg der Lichtabsorption.

4. In beiden Fällen (2. und 3.) wird durch die Verwendung kürzerwelligeren Ultraviolettes als bisher eine Verbesserung der Nachweisbarkeit für viele Substanzen erreicht.

Literatur

¹ DANCKWORTT, P. W., u. J. EISENBRAND: Lumineszenzanalyse im filtrierten Ultravioletten Licht, 6. Aufl. Leipzig 1956. -- ^{1a} EISENBRAND, J.: diese Z. **140**, 401 (1953). -- ² EISENBRAND, J., u. D. PFEIL: diese Z. **151**, 241 (1956). -- ³ HALBAN, H. v., u. J. EISENBRAND: Z. physik. Chem. **122**, 337 (1926). -- ⁴ HENRI, V.: Études de Photochimie. Paris 1919. -- ⁵ HOLIDAY, E. R., and E. A. JOHNSON: Nature (London) **167**, 216 (1949). -- ⁶ PFEIL, D.: diese Z. **154**, 5 (1957). -- ⁷ WALLENFELS, K., u. W. CHRISTIAN: Angew. Chem. **65**, 459 (1953); vgl. diese Z. **145**, 385 (1955). -- ⁸ WINTHER, C., H. BAGGESGARD-RASMUSSEN und E. SCHREINER: Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **122**, 337 (1926).

Dr. J. EISENBRAND, Saarbrücken, Mainzer Straße 233

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Bestimmungsmethode des Eisens mit Tri-n-butylammoniumsalz und 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure

Von

MAX ZIEGLER, OSKAR GLEMSEK und NORBERT PETRI

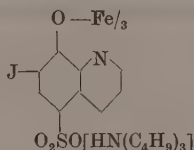
Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. September 1956)

Sind in Metallkomplexen mit sauren Wasserstoffatomen oder deren Alkaliderivaten diese Atome durch substituierte Ammoniumreste ersetzbar, dann führt dies, wie wir nachweisen konnten⁵, zu einer geringeren Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser und gleichzeitig zu einer

Extrahierbarkeit aus der wäßrigen Phase. Dadurch wird die Empfindlichkeit und die Spezifität der Reaktion gesteigert; außerdem ist dann die Farbreaktion nicht so stark vom p_H -Wert abhängig.

Für den Nachweis von Eisen(III)-Ionen mit 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure (Ferron) und Tri-n-butylammoniumsalz wurde dies kürzlich dargelegt⁶. Die entsprechende Komplexverbindung



ist mit Amylalkohol aus schwach saurem Medium gut zu extrahieren.

Zur Aufnahme des Spektrums der amyalkoholischen Lösung wurde eine Lösung von $34,65 \mu\text{g Fe}^{3+}$ als Chlorid in 15 ml Wasser mit Natriumacetat-Essigsäurepuffer auf den p_H -Wert 4,7 eingestellt, und mit

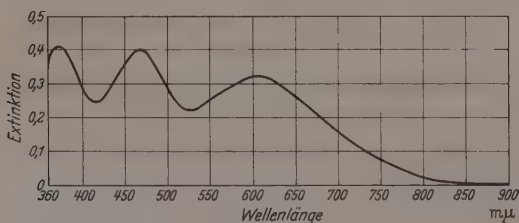


Abb. 1. Absorptionsspektrum der Tributylammonium-Eisen(III)-Ferronverbindung in Isoamylalkohol

2 ml 0,1% iger wäßriger Ferronlösung und 1 ml Tri-n-butylammoniumacetat (Bereitung siehe weiter unten) vermischt. Es wurde mit 5 ml Isoamylalkohol ausgeschüttelt und dann die alkoholische Phase auf 10 ml aufgefüllt. Das Spektrum (Abb. 1) zeigt drei Absorptions-Maxima bei 370, 465 und 610 $m\mu$, deren Intensität mit steigender Wellenlänge abfällt.

Die Brauchbarkeit der einzelnen Maxima für quantitative Bestimmungen ist durch das Spektrum des Tri-n-butylammonium-ferrons, das auch teilweise mitextrahiert wird, bedingt. Zur Aufnahme dieses Spektrums (Abb. 2) wurden nicht 2 ml, sondern 8 ml 0,1% iger Ferronlösung nach dem Verdünnen mit 15 ml Wasser genau so extrahiert wie oben angegeben.

Man erkennt beim Vergleich der Spektren, daß für die Messung nur das Maximum von 610 $m\mu$ (Abb. 1) geeignet ist, da die Extinktion der Reagenslösung bei dieser Wellenlänge nur etwa 0,02 beträgt (siehe Abb. 2). Bei Verwendung geringerer Mengen, etwa 4 ml Ferronlösung, wie dies meist der Fall ist, ist die Extinktion des Ferrons zu vernach-

lässigen und man kann ohne weiteres die Kompensation bei photometrischen Bestimmungen gegen reinen Isoamylalkohol durchführen.

Zur Ermittlung der p_H -Abhängigkeit der Farbreaktion bzw. auch der Extrahierbarkeit der Eisenverbindung wurden zahlreiche Proben, die $34,65 \mu\text{g Fe}^{3+}$ in 20 ml Lösung enthielten, mit wechselnden Mengen

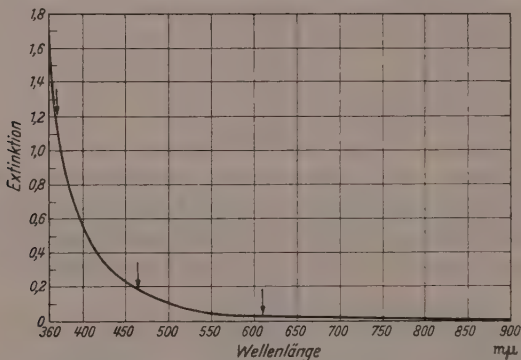


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Ferron-Tributylammoniums in Isoamylalkohol

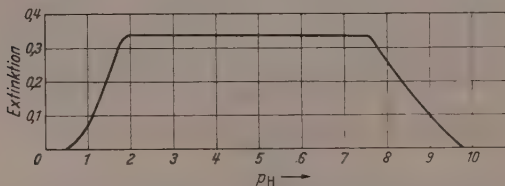


Abb. 3. p_H -Abhängigkeit des extrahierten Eisen(III)-komplexes

Salzsäure, 2 ml Ferronlösung und 1 ml Tributylammoniumacetat vermischt. Es wurde mit 5 ml Isoamylalkohol ausgeschüttelt und danach mit Isoamylalkohol aufgefüllt. Die p_H -Werte wurden im stark sauren Gebiet mittels Lyphanpapier, und etwa ab p_H 2,5—5,0 mit der Glaselektrode gemessen.

Bei höheren p_H -Werten wurde, ausgehend von deutlich sauren Eisen(III)-chloridlösungen, zuerst Ferronlösung und dann eine Pufferlösung bekannten p_H -Wertes zugesetzt, um durch diese Reihenfolge die Hydrolyse des Eisen(III)-salzes zu vermeiden.

Es zeigte sich, daß im p_H -Bereich von 2,5—5 die Extinktion völlig konstant ist und zwischen p_H = 5—7,7 nur so minimal abfällt, daß praktisch Konstanz herrscht. Unter p_H = 0,5 und über p_H = 9,8 wird keine Färbung ausgebildet (Abb. 3).

Die *Aufstellung der Eichkurve* wurde nach der unten angegebenen Arbeitsvorschrift vorgenommen. Den hierzu benutzten wechselnden Mengen an Eisen(III)-salz wurde 0,1 ml konz. Salzsäure zugesetzt, um die Eichung den praktischen Verhältnissen anzupassen, die dann vorliegen, wenn eine Probelösung zur Wasserbad-Trockne gebracht und der Rückstand unter Verwendung von etwas Säure aufgenommen wird. Die Eichkurve ist bei Verwendung des Leitz-Kompensationsphotometers

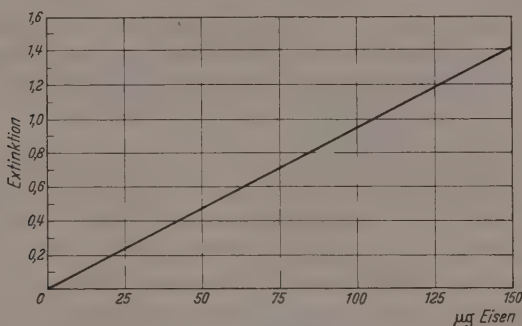


Abb. 4. Eichkurve, aufgenommen mit dem Leitz-Kompensationsphotometer
Lichtfilter-Schwerpunkt 600 m μ

unter Verwendung des Lichtfilters 600 und auch mit dem Unicam-Spektrophotometer streng geradlinig (Abb. 4). Die Benutzung des letzteren Instrumentes ist dann anzuraten, wenn Eisen neben größeren Mengen Kupfer oder Vanadium gemessen werden soll, wie weiter unten dargelegt wird.

Arbeitsvorschrift

25–50 ml nicht zu stark saurer Probelösung, die bis 150 μg Fe^{3+} enthalten können, werden im Schütteltrichter mit 2–5 ml Pufferlösung vermischt und mit 4 ml Ferronlösung und 1–2 ml Tributylammoniumacetat versetzt. Man schüttelt mit 5 ml Isoamylalkohol aus und isoliert nach erfolgter Schichtentrennung und Klärung der beiden Phasen (Dauer etwa 20 min) die alkoholische Schicht. Sie wird in einen Meßkolben von 10 ml Inhalt abgelassen und mit weiterem Amylalkohol aufgefüllt, den man zum Nachspülen des Trichters benutzt. Es wird bei 610 m μ bzw. bei Verwendung von Filtergläsern im diesbzgl. Schwerpunktsbereich gemessen. Falls die ersten 5 ml Amylalkohol getrübt sind, wird beim Auffüllen mit dem Amylalkohol eine völlig klare Lösung erzielt. Enthält die Probelösung größere Mengen an freier Mineralsäure, so muß genügend Pufferlösung zugegeben werden, um mit Sicherheit einen p H -Wert $\geq 2,5$ einzustellen.

Reagentien

1. Pufferlösung: 50 g Natriumacetat p. a. } auf 1000 ml aufzufüllen.
500 g Eisessig p. a. }

Der p H -Wert der Lösung soll kontrolliert werden.

2. Ferronlösung: 0,1% ige Lösung von 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure.

3. Tri-n-butylammoniumacetat: Käufliches Tributylamin* wird durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Man neutralisiert mit diesem gereinigten und farblosen Amin Eisessig p. a. und gibt nach dem Durchschütteln einen Überschuß an Amin zu, das sich über dem gebildeten, flüssig bleibenden Acetat absetzt. Zum Gebrauch wird mit der Pipette spezifisch schwereres Acetat entnommen. So bereitetes Acetat ist lange Zeit haltbar.

Die *Farbkonstanz* der ausgeschüttelten Eisenverbindung ist bemerkenswert hoch. Nach 7 Tagen Wartezeit wurde keine Veränderung der Extinktion beobachtet.

Die *Reproduzierbarkeit* ist recht gut. Man braucht bei Verwendung von 50 ml Probelösung im allgemeinen nur einmal mit Amylalkohol auszuschütteln. Erst bei größeren Volumina der Probelösung (80—100 ml) ist es empfehlenswert, den zweiten Anteil von 5 ml Alkohol auch zu einer zweiten Extraktion zu benutzen.

Der Bestimmbarkeit des Eisens neben den Fremd-Ionen Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , VO^{2+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, F^- , CN^- , Citrat und Oxalat wurde erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt.

Die *Alkali-Ionen* beeinflussen die Bestimmung nicht, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1

Fe^{++} gegeben μg	Begleitelement		geforderte Extinktion	gefundene Extinktion
	zugesezt als	Menge g		
50	NaCl	1,0 Na	0,480	0,485
50	NaCl	2,0 Na	0,480	0,478
50	KCl	2,6 K	0,480	0,475
9,9	KCl	5,0 K	0,102	0,098
50	NH_4Cl	5,0 NH_4	0,480	0,484
50	MgCl_2	1,0 Mg	0,480	0,490
50	MgCl_2	5,0 Mg	0,480	0,482
9,9	MgCl_2	1,0 Mg	0,102	0,106
50	CaCl_2	0,5 Ca	0,480	0,490
50	CaCl_2	1,0 Ca	0,480	0,476
50	CaCl_2	2,0 Ca	0,480	0,482

Magnesium und Calcium stören die Eisenbestimmung ebenfalls nicht (vgl. Tab. 1). Magnesiumchlorid enthält meist so viel Eisen, daß der bereits enthaltene Gehalt an Fe^{3+} berücksichtigt werden muß, was durch Kompensation gegen die Ausschüttelung aus einer entsprechenden MgCl_2 -Lösung zu erreichen ist. Beim Gebrauch von 5,0 g MgCl_2 wurde mit einem Flüssigkeitsvolumen von 125 ml gearbeitet, wobei zweimal extrahiert wurde.

Nickel und Kobalt zeigen verschiedene Einflüsse auf die Bestimmung des Eisens. Ni^{2+} -Mengen über 100 μg binden soviel Reagens, daß bei

* Erhältlich bei der Fa. Th. Schuchardt, München.

Verwendung von 4 ml 0,1%iger Ferronlösung nicht die volle Farbintensität für $50 \mu\text{g Fe}^{3+}$ erreicht wird. Eine bessere Reaktionsfähigkeit des Eisens bei Anwesenheit von Nickel wird erzielt, wenn man das letztere mit Kaliumcyanidkomplex bindet. Auch hier muß mit größeren, der Ni-Menge angepaßten Reagensmengen gearbeitet werden. Die Resultate sind in Tab. 2 wiedergegeben*.

Tabelle 2

Gegebene Fe^{3+} -Menge μg	Reagens- Lsg. ml	Fremd-Ion		Zusätze	Extinktion	
		zugesetzt als	Menge mg		Sollwert	gefundener Wert
50	8	NiSO_4^{**}	35 Ni	10 ml 10% ige KCN-Lsg.	0,480	0,484
50	30	NiSO_4	105 Ni	10 ml 10% ige KCN-Lsg.	0,480	0,470
9,9	24	NiSO_4	70 Ni	10 ml 10% ige	0,102	0,104
50	20	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	100 Co	KCN-Lsg.	0,480	0,482
50	30	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	500 Co	—	0,480	0,480

Kobalt(II)-salze binden ebenfalls Ferron, jedoch nicht so stark wie Nickel(II)-salze. Eine Maskierung ist nicht erforderlich; es genügt, mit einem Überschuß an Reagens zu arbeiten. Tab. 2 zeigt, daß auch bei dem Verhältnis $\text{Fe} : \text{Co} = 1 : 10000$ die gefundenen Werte befriedigend sind; es muß aber zweimal extrahiert werden.

Mangan und Chrom, letzteres als Chrom(III)-salz beeinflussen die Eisenbestimmung nicht nennenswert. Es sind z. B. $50 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei dem Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 100\,000$ mit guter Genauigkeit bestimmbar, ohne die Reagensmenge zu erhöhen (siehe Tab. 3).

Tabelle 3

Gegebene Fe^{3+} -Menge μg	Fremd-Ion		Extinktion	
	zugesetzt als	Menge g	Sollwert	gefundener Wert
50	MnCl_2	1,0 Mn	0,480	0,481
50	MnCl_2	5,0 Mn	0,480	0,473
50	CrCl_3	0,5 Cr	0,480	0,495
50	CrCl_3	1,0 Cr	0,480	0,480
25	CrCl_3	1,0 Cr	0,230	0,235

Auch Chrom(III)-salz stört die Bestimmung des Eisens nicht. $25 \mu\text{g Fe}^{3+}$ sind noch bei dem Verhältnis $\text{Fe} : \text{Cr} = 1 : 40\,000$ bestimmbar. Es ist dabei der Eisengehalt des benutzten CrCl_3 zu berücksichtigen, der durch Kompensation zu eliminieren ist.

* Bei sehr großen Reagens-Überschüssen wird eine rote Nickelverbindung mitextrahiert, die jedoch wenig stört.

** Das Nickelsulfat wurde durch Veraschen von Nickeldiacetyldioxim auf nassem Wege bereitet.

Bei den Elementen *Zink und Aluminium* ist wie bei Nickel das Reaktionsvermögen der betrachteten Ionen gegenüber dem Reagens zu berücksichtigen. Die Menge des benötigten Reagensüberschusses ist aus der Tab. 4 zu entnehmen. Es muß bei Gegenwart größerer Mengen von Zink ebenso wie von Aluminium zweimal mit je 5 ml Isoamylalkohol ausgeschüttelt werden. Bei sehr großen Zinküberschüssen empfiehlt sich die Benutzung einer 2%igen Lösung von 7-jod-8-oxychinolin-5-sulfosaurem Natrium* als Reagens, da die freie Säure eine zu geringe Löslichkeit in Wasser aufweist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Messung des Eisens neben Aluminium (siehe Tab. 4). Es sind bei Gegenwart genügender Mengen von Reagens als Ferron-Natrium $10 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei dem Verhältnis $\text{Fe} : \text{Al} = 1 : 200\,000$ bestimmbar. Diese Tatsache läßt eine gute Bestimmungsmöglichkeit für Eisen in Reinaluminium voraussehen**.

Tabelle 4

Gegebene Fe^{3+} -Menge μg	Fremd-Ion		Reagensmenge	Extinktion	
	zugesetzt als	Menge		Sollwert	gefundener Wert
50	Zn Cl_2	10 mg Zn	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,465
50	Zn Cl_2	1,0 g Zn	20 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,462
50	Zn SO_4	2,5 g Zn	30 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,490
50	Zn SO_4	5,0 g Zn	4 ml 2% ige Lsg. von Ferron-Natrium	0,480	0,490
50	Al Cl_3	3,0 mg Al	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,460
50	Al Cl_3	0,15 g Al	16 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,470
50	Al Cl_3	2,0 g Al	45 ml 2% ige Ferron-Natriumlsg.	0,480	0,495
9,9	Al Cl_3	2,0 g Al	45 ml 2% ige Ferron-Natriumlsg.	0,102	0,102

Zur Eisenbestimmung neben *Titan* (als Titanylsulfat vorliegend) sind etwa vom 10fachen Titanüberschuß ab ebenfalls größere Mengen an Reagens erforderlich. Man extrahiert auch in diesem Fall zweimal mit je 5 ml Isoamylalkohol. Bei etwa 100fachen Titanüberschüssen macht sich die Hydrolyse der Titanylsalze störend bemerkbar, da Eisen(III)-salz durch den auftretenden Niederschlag adsorbiert wird. Zusatz von Natriumcitrat (siehe Tab. 5) verhindert das Auftreten von Niederschlägen jedoch soweit, daß auch hier brauchbare Werte erhalten werden.

Neben *Antimon* erfordert die Eisenbestimmung bis etwa zur 100fachen Menge Sb keine besonderen Maßnahmen (siehe Tab. 5). Bei Anwesenheit

* „Chiniofon“/Merck.

** Diese Methode sowie auch Bestimmungsverfahren für Eisen in anderem Material, in Reinetallen sowie Chemikalien werden z. Zt. bearbeitet. Es wird hierüber demnächst berichtet werden.

Tabelle 5

Gegebene Fe ³⁺ -Menge μg	Fremd-Ion		Reagenmenge	Zusätze	Extinktion	
	zugesetzt als	Menge			Sollwert	gefundener Wert
50	TiOSO ₄	0,8 mg Ti	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,485
50	TiOSO ₄	4,0 mg Ti	14 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,475
50	TiOSO ₄	8,0 mg Ti	40 ml 0,1% ige Ferronlsg.	1 g Na-Citrat	0,480	0,490
50	SbCl ₃	4,0 mg Sb	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,490
50	SbCl ₃	0,1 g Sb	20 ml 0,1% ige Ferronlsg.	1 g Na-Citrat	0,480	0,475
50	SnCl ₄	0,2 mg Sn	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,485
50	SnCl ₄	0,4 mg Sn	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,485
50	SnCl ₄	50,0 mg Sn	30 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,4 g Na-Citrat	0,480	0,470
50	Bi(NO ₃) ₃ (sal- petersauer)	100 mg Bi	40 ml 0,1% ige Ferronlsg.	1,2 g Na-Citrat	0,480	0,29
50	Bi(NO ₃) ₃ (sal- petersauer)	100 mg Bi	40 ml 0,1% ige Ferronlsg.	2,5 g NH ₄ SCN	0,480	0,34
50	Bi(NO ₃) ₃ (sal- petersauer)	100 mg Bi	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	(Hydrolyse des Bi-Salzes)	0,480	0,475
50	Bi(NO ₃) ₃ (sal- petersauer)	500 mg Bi	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,480
50	Pb(CH ₃ COO) ₂	0,5 g Pb	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,475
50	Pb(CH ₃ COO) ₂	1,0 g Pb	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,470

größerer Mengen wird mit einem stärkeren Reagensüberschuß gearbeitet. Man gibt außerdem Natriumcitrat zu, um Niederschlagsbildungen zu vermeiden. Es werden beim Verhältnis $\text{Fe} : \text{Sb} = 1 : 20\,000$ noch gute Werte erzielt.

Neben Zinn gilt für das Verfahren ganz ähnliches wie in bezug auf Antimon.

Neben Wismut läßt die Maskierung mit Alkalicitrat oder Alkalirhodanid keine Bestimmung des Eisens zu, da der Eisenkomplex dann nicht die volle Farbintensität ausbildet. Bei Zusatz des Puffers tritt jedoch Hydrolyse des Wismutsalzes ein. Man filtriert durch ein dichtgestopftes Wattefilter oder Filterflockenwatte und arbeitet wie üblich (siehe Arbeitsvorschrift).

Neben Blei kann man wie üblich verfahren (siehe Tab. 5, S. 177).

Neben Kupfer ist eine Bestimmung des Eisens ohne besondere Maßnahmen nur bis zum Verhältnis $\text{Fe} : \text{Cu} = 1 : 2$ möglich. Es treten Braunfärbungen auf, die, namentlich bei Verwendung von Photometern mit Lichtfiltern, zu hohe Werte für Eisen verursachen. Eine Maskierung des Kupfers ist jedoch mit Kaliumcyanid möglich. Dabei kommt es auf die Reihenfolge der Zusätze an. Und zwar ist erst Ferronlösung und dann das Kaliumcyanid zuzusetzen*. Man extrahiert zweimal. Gibt man die Lösungen in der Folge KCN, Ferron, Tributylammoniumsalz hinzu, so treten braune Niederschläge auf, die bei Zusatz des Amylalkohols breiig werden und sich z. T. in ihm lösen.

Beim Beachten dieser Gesichtspunkte können $50\,\mu\text{g}$ Fe^{3+} beim Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 3000$ bestimmt werden (siehe Tab. 6).

Neben Vanadium läßt sich die Bestimmung nur beim Verhältnis $\text{Fe} : \text{V} = 1 : 1$ durchführen, sofern das Vanadium als Vanadylsalz vorliegt. Bei größeren Mengen von Vanadium stören die hier auftretenden orangebraunen Färbungen des Amylalkohols**. In diesem Fall empfiehlt sich die Oxydation des Vanadyl-Ions zum Vanadat. Letzteres kann als Tributylammoniumpolyvanadat extrahiert werden***.

Molybdat beeinflußt die Bestimmung dadurch, daß es Reagens bindet. Man muß daher bei größeren Mengen Molybdän mit Reagensüberschüssen arbeiten und zweimal mit je 5 ml Isoamylalkohol ausschütteln. Mit einmaligem Ausschütteln kommt man jedoch aus, wenn mit Natriumcitrat maskiert wird (siehe Tab. 6).

* Dabei ist darauf zu achten, daß die Probelösung niemals alkalisch wird, was durch Zusatz von Eisessig erreicht wird.

** Die Reaktion des Vanadiums wird z. Zt. näher untersucht.

*** Hierüber wird in Kürze berichtet werden.

Tabelle 6

Gegebene Fe ⁺⁺ -Menge µg	Fremd-Ion		Menge	Reagensmenge	Zusätze	Extinktion	
	zugesetzt als					Stichtwert	gefundenen Wert
60	CuCl ₂	0,4 mg Cu	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,490	
9,9	CuCl ₂	4,0 mg Cu	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	6 ml 10% ige KCN-Lsg.	0,100	0,099	
50	CuCl ₂	4,0 mg Cu	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	6 ml 10% ige KCN-Lsg.	0,480	0,470	
50	CuCl ₂	15,0 mg Cu	20 ml 0,1% ige Ferronlsg.	10 ml 10% ige KCN-Lsg.	0,480	0,470	
50	VOSO ₄	50 µg V	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,490	
50	VOSO ₄	0,13 mg V	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,560	
50	Ammonium-Molybdat	0,4 mg Mo	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,470	
50	Ammonium-Molybdat	1,0 mg Mo	30 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,495	
50	Ammonium-Molybdat	4,0 mg Mo	30 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,4 g Na-Citrat	0,480	0,470	
50	Ammonium-Molybdat	50,0 mg Mo	40 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,4 g Na-Citrat	0,480	0,475	
50	Natriumwolframat	3 mg W	14 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,480	
50	Natriumwolframat	7,5 mg W	30 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,440	
50	Natriumwolframat	7,5 mg W	35 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,4 g Na-Citrat	0,480	0,475	
50	Natriumwolframat	0,3 mg W	40 ml 0,1% ige Ferronlsg.	1,0 g Na-Citrat	0,480	0,490	
50	Na ₂ CrO ₄	1 mg Cr	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,480	
50	Na ₂ CrO ₄	5 mg Cr	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,485	
50	Na ₂ CrO ₄	10 mg Cr	8 ml 0,1% ige Ferronlsg.	—	0,480	0,480	

Wolframat hat einen geringeren Einfluß als Molybdat. Man braucht in jedem Fall nur einmal auszuschütteln. Ab 10mg Wolfram wird zweckmäßig mit Natriumcitrat maskiert (Tab. 6, S. 179).

Chromat wird nach Zusatz von Tributylammoniumsalz als Tributylammoniumchromat durch Isoamylalkohol extrahierbar*. Bei der Anwesenheit größerer Mengen von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bzw. CrO_4^{2-} stört die Orange- bzw. Gelbfärbung des Alkohols. Die Färbung nimmt im sauren Medium infolge Reduktion das $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zu Cr^{3+} ab. Es sind noch $50 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei dem Verhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{6+} = 1 : 200$ bestimmbar (siehe Tab. 6).

Neben Phosphorsäure kann Eisen(III)-salz ohne besondere Maßnahmen bestimmt werden. Es sind $10 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei dem Verhältnis $\text{Fe} : \text{P} = 1 : 100\,000$ mit gutem Ergebnis meßbar (siehe Tab. 7). Dabei muß ein geringer Eisengehalt (in $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ etwa $0,0001\%$ Fe) des betr. Phosphats bzw. der Säure in Rechnung gesetzt werden.

Cyanwasserstoff stört die beschriebene Methode wenig. 2,0 g KCN haben erst einen geringen Abfall der Extinktion zur Folge (siehe Tab. 7). Daher kann Alkalicyanid zur Maskierung benutzt werden, wobei stets ein Teil des CN^- gebunden wird, jedoch muß das Cyanid in jedem Fall erst nach dem Ferron zugesetzt werden**.

Citronensäure beeinträchtigt die Bestimmung, wenn nur mit der üblichen Menge von 4 ml 0,1% iger Ferronlösung gearbeitet wird. Benutzt man jedoch für je 1,0 g zugesetztes Natriumcitrat 25—30 ml der Reagenslösung, so erzielt man gute Werte (siehe Tab. 7). Dies ist deshalb von Bedeutung, weil sich Alkalicitrat gut zu Maskierungszwecken eignet.

Tabelle 7

Gegebene Fe^{3+} - Menge μg	Anion		Reagensmenge	Extinktion	
	zugesetzt als	Menge		Sollwert	gefund. Wert
50	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,5 g P	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,475
50	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,0 g P	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,475
9,9	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,0 g P	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,100	0,100
50	KCN		4 ml 0,1% ige Ferronlsg.		
9,9	KCN	0,8 g KCN	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,100	0,100
50	KCN	2,0 g KCN	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,475
50	Natriumcitrat	1 g Citrat	4 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,320
50	Natriumcitrat	1 g Citrat	20 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,465
50	Natriumcitrat	1 g Citrat	30 ml 0,1% ige Ferronlsg.	0,480	0,480

* Hierüber sowie über die Extrahierbarkeit anderer Anionen wird gesondert berichtet.

** Die Probelösung muß stets sauer bleiben.

Pyrophosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure und Oxalsäure stören die Bestimmung des Eisens durch Entfärbung und Zersetzung des Eisen-Ferronkomplexes.

Diskussion der Ergebnisse

Das von J. H. JOE² ausgearbeitete und von J. H. JOE u. R. T. HALL³ benutzte Verfahren der Eisenbestimmung mit Ferron erlaubt Fe^{3+} neben anderen Elementen bei folgenden Verhältnissen zu bestimmen:

SWANK u. MELLON⁴ schrieben für die Eisenbestimmung in wäßrigem Medium einen pH -Wert von 2,5 vor, der aber durch Zusatz einer genügenden Menge Pufferlösung auf 0,2 pH genau einzuhalten ist. Die erzielbaren Grenzverhältnisse Eisen/Fremd-Ion sind trotzdem ziemlich gering, wie Tab. 8 zeigt:

Fremd-Ion	Fe: Fremd-Ion
Co^{2+}	1 : 2
Ni^{2+}	1 : 2
Ti^{4+}	$\sim 1 : 1$
Cr^{3+}	1 : 1
Cu	$\sim 2 : 1$

Tabelle 8

Gegebene Fe^{3+} Menge/ 100 ml μg	Fremd-Ion	pH -Wert	Verursachter Fehler %	Zulässige Menge an Fremd-Ion mg	Grenzverhältnis Fe^{3+} :Fremd-Ion
100	2 mg Al^{3+}	2,5	— 5	0 — 1	1 : 20
100	10 mg Al^{3+}	2,5	— 18		
100	2 mg Co^{2+}	3,0	— 4	0 — 1	1 : 10
100	10 mg Co^{2+}	3,0	— 16		
100	2 mg Cr^{3+}	3,0	+ 15	0,5	1 : 5
100	0,1 mg Cu^{2+}	3,0	— 3	0,02	5 : 1
100	10 mg Pb^{2+}	2,6	— 2	10,0	1 : 100
100	0,2 mg Ni^{2+}	2,6	— 4	$\sim 2,0$	1 : 20

CLARK u. SIELING¹ schlugen aus ähnlichen Gründen die vorangehende Fällung leicht hydrolysierender Fremd-Ionen vor.

Das nunmehr beschriebene Extraktionsverfahren erlaubt die Eisenbestimmung bei weit günstigeren Grenzverhältnissen für die betrachteten Fremd-Ionen, wie aus Tab. 9 zu entnehmen ist.

Tabelle 9

Ionen	Eisen bestimmbar bei dem Grenzverhältnis
$\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+}$	1 : 200 000
$\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+}$	1 : 10 000
$\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{3+}$	1 : 20 000
$\text{Fe}^{3+} : \text{Cu}^{2+}$	1 : 400
$\text{Fe}^{3+} : \text{Pb}^{2+}$	1 : 20 000
$\text{Fe}^{3+} : \text{Ni}$	1 : 7 000

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung von Fe^{3+} -Ionen als Tri-n-butylammoniumsalz des Eisen-(III)-Ferronkomplexes beschrieben.

Das Eisen wird mit Amylalkohol als grügefärbte Verbindung ausgeschüttelt, die im pH -Bereich von 2—7,5 auf längere Zeit farbkonstant ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Firma Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar, danken wir für Unterstützung.

Literatur

¹ CLARK, N. A., and D. H. SIELING: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 8, 256 (1936). — ² JOE, J. H.: J. Amer. chem. Soc. 54, 4139 (1932). — ³ JOE, J. H., and R. T. HALL: J. Amer. chem. Soc. 59, 872 (1937). — ⁴ SWANK, H. W., and M. G. MELLON: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 9, 406 (1937); vgl. diese Z. 116, 57 (1939). — ⁵ ZIEGLER, M., u. O. GLEMSER: Angew. Chem. 68, 620 (1956). — ⁶ ZIEGLER, M., O. GLEMSER und N. PETRI: diese Z. 153, 415 (1956).

Prof. Dr. O. GLEMSER, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. XIII*

Zur Maskierung von Titan(IV)-Ionen

Von

PETER WEHBER

(Eingegangen am 17. September 1956)

Komplexe reagieren nicht spezifisch. Aus diesem Grunde ist es wichtig, störende Lösungsgeossen maskieren zu können. Hierfür wurden bereits einige sehr gut brauchbare Tarnungsreagentien in die Chelatometrie eingeführt. Trotzdem bleibt noch mancher Wunsch offen. So ist die Maskierung größerer Titan(IV)-Ionenkonzentrationen bei pH 10 immer noch ein ungelöstes Problem.

Nach FLASCHKA^{2,3} kann vierwertiges Titan bei pH 10 mit Tiron (Natriumsalz der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure) gegenüber Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Eriochromschwarz T maskiert werden. Auf diese Weise „lassen sich durch Tiron zehn und etwas mehr Milligramme Titan maskieren. Bei größeren Mengen stört die intensive Gelbfärbung des Titanitironates“ (FLASCHKA²).

SİR und PRIBIL⁶ maskieren Titan(IV)-Ionen bei der chentametrischen Eisenbestimmung in schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung

* Mitteilung XII dieser Reihe: diese Z. 154, 122 (1957).

mit Ammoniumfluorid. Dadurch lassen sich bis zu 100 mg Ti/200—300 ml gegenüber der 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und Eriochromschwarz T tarnen.

Ich stellte nun fest, daß der hellgelb gefärbte Tetraperoxyorthotitansäure-Komplex EDTA und Eriochromschwarz T gegenüber bei p_H 10 stabil ist.

Gibt man zu einer sauren Titanylsalzlösung Wasserstoffperoxyd, so färbt sich die farblose Lösung durch Bildung von freien Peroxytitanyl-Kationen (0,03 mol Ti) intensiv orange (JAHR^{4,5}):



In sehr konzentrierten Lösungen können die Peroxytitanyl-Kationen auch Acido-Ionen bilden. Auf Zusatz von Natronlauge tritt bei $p_H \sim 3,5$ ein Farbwechsel von Orange nach Gelb ein, während die Lösung bei p_H 10 nur noch schwach hellgelb gefärbt ist. In alkalischer Lösung hat sich nach der Umsetzung



(JAHR⁴) das stabile Tetraperoxyorthotitansäure-Anion gebildet. Dieses vermag mit EDTA und Eriochromschwarz T nicht zu reagieren. Die Alkalisierung einer sauren Lösung, die Peroxytitanyl-Kationen enthält, bewirkt also eine Ladungsumstimmung. Dabei entsteht ein recht stabiles komplexes Anion.

Diese elegante Maskierungsmöglichkeit besitzt indes zwei Nachteile:

1. Wasserstoffperoxyd zerstört bei p_H 10 Eriochromschwarz T sehr schnell. Deshalb muß zügig titriert werden. Gegebenenfalls ist vor dem Titrationsende eine erneute Indicatorzugabe notwendig.

2. Eisen(III)-oxydaquat bewirkt eine kräftige Zersetzung der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung. Es wurde vorerst nicht untersucht, ob diese Störung durch eine zusätzliche Maskierung der Eisen(III)-Ionen beseitigt werden kann. Dies scheint jedoch nach Literaturangaben durchaus möglich zu sein.

Nachfolgend wird die Wirksamkeit der Wasserstoffperoxyd-Maskierung von Titan(IV)-Ionen bei der entametrischen Zinkbestimmung¹ gezeigt.

Experimentelles

Titration von Zink-Ionen mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure(EDTA)-Lösung in Gegenwart von Tetraperoxyorthotitansäure

Arbeitsweise. Zu 80—100 ml der sauren Lösung, die Zink- und Titanyl-Ionen enthält, gibt man 2—3 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung (Perhydrol). Dann wird so lange 2 n NaOH-Lösung zugesetzt, bis die Farbe gerade eben von Orange nach Gelb umschlägt ($p_H \sim 3,5$). Nun läßt man bis zum Auflösen des Zinkhydroxydes p_H 10-Puffer (35 ml 25%ige NH_3 -Lösung + 5,4 g NH_4Cl mit H_2O auf 100 ml) einfließen. Nach dem Zusatz von 70 mg Indicatormischung (Eriochromschwarz

T:NaCl = 1:100) wird der Titrierkolben einmal umgeschwenkt. Dabei schäumt die Lösung auf und färbt sich rötlich. Dann titriert man *sofort und schnell* bei 20° C mit 0,1 m EDTA-Lösung bis zum Farbwechsel nach Blau bzw. Grün. Bei längerer Titrationsdauer kann gegebenenfalls ein erneuter Indicatorzusatz erforderlich sein.

Beleganalysen. Die 0,1 m Zinkchloridlösung wurde durch Lösen einer Zinkoxyd-einwaage in Salzsäure bereitet. Die 0,1 m EDTA-Lösung (Herstellung nach ⁷) stellte ich unter Verwendung von 25 ml Büretten (0,05 ml Teilung) mit 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung ein⁷.

Die Titanylsalzlösungen wurden durch Aufschluß von Titandioxyd-Einwaagen (1—2 g) in 40 ml konz. Schwefelsäure und 20 g Ammoniumsulfat bereitet. Zur Ermittlung des Titangehaltes reduzierte man mit Zinkamalgam im Reduktor-Kolben⁸. Die Titration der dabei entstandenen Titan(III)-salzlösung erfolgte mit empirisch gestellter 0,1 n Eisen(III)-chloridlösung gegen Ammoniumrhodanid als Konzentrationsindicator⁹.

Tab. 1 zeigt die Titrationsergebnisse.

Tabelle 1

mg Zn			neben mg Ti
gegeben	gefunden	Differenz	
6,5	6,7	+ 0,2	60
13,1	13,2	+ 0,1	60
13,1	13,4	+ 0,3	60
13,1	13,2	+ 0,1	60
19,6	19,7	+ 0,1	60
26,2	26,2	0,0	60
32,7	32,9	+ 0,2	60
39,2	39,4	+ 0,2	60
45,8	46,1	+ 0,3	60
13,1	12,9	— 0,2	120
13,1	13,4	+ 0,3	120

Eine Konzentration von 100 mg Ti/100 ml sollte nicht überschritten werden.

Zusammenfassung

Titan(IV)-Ionen lassen sich bei pH 10 gegenüber Äthylendiamintetraessigsäure(EDTA)-lösung und Eriochromschwarz T mit Wasserstoffperoxyd als Tetraperoxyorthotitansäure maskieren. Die Wirksamkeit dieser Tarnung wird an einer entametrischen Zinkbestimmung gezeigt.

Über das Verhalten von Titanyl-H₂O₂-EDTA-Komplexen im pH-Bereich 3—6 wird im anderen Zusammenhang demnächst berichtet.

Herrn W. JOHANNSEN, dem Laboratoriumsleiter der Metallhütte Mark A.G., danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

¹ BIEDERMANN, W., u. G. SCHWARZENBACH: *Chimia* **2**, 56 (1948). — ² FLASCHKA, H.: *Fortschr. chem. Forsch.* **3**, 284 (1955). — ³ FLASCHKA, H., and R. PÜSCHEL: *Chemist-Analyst* **44**, 71 (1955); vgl. diese *Z.* **151**, 315 (1956). — ⁴ JAHR, K. F.: *Fiat Review 1939—1946*, Anorganische Chemie, Teil III. S. 170. Wiesbaden: Dieterich

1948. — ⁵ JAHR, K. F.: Forsch. u. Fortschr. **24**, (1. Sonderheft) 9 (1948). — ⁶ ŠÍR, Z., u. R. PŘIBIL: Chem. Listy **49**, 679; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 871 (1955); vgl. diese Z. **149**, 136 (1956). — ⁷ WEHBER, P.: diese Z. **149**, 161 (1956). — ⁸ WEHBER, P., W. JOHANNSEN u. M. HEYDECKE: Metall (Berl.) **10**, 636, 828 (1956).

P. WEHBER, Kiel, Lantziusstr. 13

Aus dem Institut für analytische Chemie der Montanhochschule in Ostrau,
Tschechoslowakei

Beitrag zur ascorbinometrischen Cer(IV)-Bestimmung

Von

ZDENĚK JACH, JIŘÍ PAČOVSKÝ und MILOŠ SVACH

(Eingegangen am 28. September 1956)

Ascorbinsäuremaßlösung wurde von PTITSYN u. KOZLOV⁹ zur reduktometrischen Eisen(III)-bestimmung empfohlen. ERDEY u. Mitarb. haben eine ganze Reihe von ascorbinometrischen Bestimmungsmethoden ausgearbeitet. Sie betreffen die Bestimmung von Eisen(III)², Silber⁵, Quecksilber(II), Kupfer(II)⁶ und verschiedener Anionen^{1, 3, 4}. Von FLASCHKA u. ZAVAGYL⁷ rührt ebenfalls ein ascorbinometrisches Bestimmungsverfahren von Eisen her.

Die Empfindlichkeit der Ascorbinsäure als Reduktionsmaßlösung führte uns dazu, die Ascorbinsäure zu der reduktometrischen Cer(IV)-bestimmung mit Variaminblau B · HCl als Redoxindicator zu verwenden. Die violettblaue Färbung der mit Variaminblau B · HCl versetzten Lösung wird während der Titration allmählich schwächer und im Äquivalenzpunkt ist die Lösung farblos.

Die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und Cer(IV) verläuft stöchiometrisch nach folgender Gleichung:



Experimenteller Teil

Reagentien. Die benutzten Reagentien, Cer(IV)-sulfat (Lachema) und die Ascorbinsäure (Ciba), waren von analytischer Reinheit. Die Cer(IV)-sulfatlösung enthielt 1 mg Ce^{IV}/ml; der Cergehalt wurde ferrometrisch⁸ bestimmt. Die 0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung (0,8806 g/l) wurde in 0,1 n Salzsäure zubereitet. Der Titer der Lösung wurde unmittelbar vor jeder Titration mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung neu eingestellt. Bedeckt man die Ascorbinsäurelösung mit leichtem Paraffinöl, so bleibt der Titer mehrere Tage unverändert.

Der Indicator (Variaminblau B · HCl) kam als innige Mischung mit Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 300 zur Anwendung. Bei jeder Titration wurden der Lösung 0,2 g der Mischung zugegeben.

Pufferlösung, pH 2: Zwei Liter der Lösung enthalten 3,646 g HCl, 7,505 g NH₂CH₂COOH (Glycin) und 5,85 g NaCl.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung des Ceriumsalzes wird mit 30 ml der Pufferlösung auf p_H 2 eingestellt. Dann fügt man 0,2 g Indicator zu und titriert mit 0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung bis zum Verschwinden der violettblauen Färbung. Es wird empfohlen, gegen Ende der Titration langsam und tropfenweise zu titrieren.

Tabelle 1. *Titration von Cer(IV) mit Ascorbinsäuremaßlösung*

Nr.	Ce IV gegeben mg	Ce IV gefunden		Differenz mg
		ascorbino- metrisch mg	ferro- metrisch mg	
1	5,00	5,00	4,980	0,000
	5,00	5,051	5,010	+ 0,051
	5,00	5,008	5,000	+ 0,008
2	8,00	8,012	8,016	+ 0,012
	8,00	8,017	8,022	+ 0,017
	8,00	8,010	8,022	+ 0,010
3	10,00	10,032	10,018	+ 0,032
	10,00	10,011	10,020	+ 0,011
	10,00	10,009	10,007	+ 0,009
4	20,00	19,980	20,010	— 0,020
	20,00	19,950	20,010	— 0,050
	20,00	19,990	20,030	— 0,010
5	50,00	50,000	50,010	0,000
	50,00	49,970	50,000	— 0,030
	50,00	49,980	50,010	— 0,020

Die ferrometrische Titration wurde mit o-Phenantrolin als Indicator durchgeführt.

Wie aus der Tab. 1 zu ersehen ist, gibt die ascorbinometrische Methode mit der ferrometrischen Bestimmung übereinstimmende Resultate. Dieselbe Färbung wie Cerium geben mit der Variaminblau B-Base auch manche andere Kationen, vor allem Quecksilber(II), Kupfer(II) und Eisen(III), sowie einige Anionen, wie z. B. Jodide, Jodate, Chlorate und andere.

Die ascorbinometrische Methode ist für die Ceriumbestimmung in Cereisen anwendbar. Die Störelemente können durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode abgetrennt werden.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Titration von Cer(IV)-salz mit Ascorbinsäuremaßlösung unter Verwendung von Variaminblau B als Indicator beschrieben. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Ergebnissen der Titration mit Eisen(II)-ammoniumsulfatmaßlösung überein. Ein Nachteil der ascorbinometrischen Methode liegt in der leichten Oxydierbarkeit (Titerunbeständigkeit) der Ascorbinsäuremaßlösung.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. ERDEY für die Überlassung von Variaminblau B zu danken.

Literatur

¹ ERDEY, L., u. E. BODOR: diese Z. **133**, 265 (1951). — ² ERDEY, L., and E. BODOR: *Analyt. Chemistry* **24**, 418 (1952); vgl. diese Z. **137**, 293 (1952/53). — ³ ERDEY, L., E. BODOR u. H. BUZÁS: diese Z. **134**, 22 (1951/52). — ⁴ ERDEY, L., E. BODOR und H. BUZÁS: diese Z. **134**, 412 (1951/52). — ⁵ ERDEY, L., u. H. BUZÁS: *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **4**, 195 (1954); vgl. diese Z. **147**, 70 (1955). — ⁶ ERDEY, L., u. H. BUZÁS: *Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.* **6**, 395 (1955). — ⁷ FLASCHKA, H., u. H. ZAVAGYL: diese Z. **132**, 170 (1951). — ⁸ FURMAN, N. H., and J. H. WALLACE: *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2347 (1930). — ⁹ PTITSYN, B. V., u. V. A. KOZLOV: *Ž. anal. Chim.* (russ.) **4**, 35 (1939); vgl. auch diese Z. **132**, 171 (1951).

MILOŠ SVACH, Švermova 602, Poruba u Ostravy (ČSR)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Papierchromatographischer Nachweis der Saccharose in der Milch

Von

A. CASTIGLIONI und R. PILLERI

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

Es ist bekannt, daß mitunter der mit Wasser verdünnten Milch Saccharose zugesetzt wird, um die Dichte in normalen Grenzen zu halten. Dieser Zusatz läßt nicht allein das spezifische Gewicht der Milch und ihrer Molken unverändert, sondern vor allem den kryoskopischen Index und die verschiedenen Konstanten, die ein indirektes Maß für das spezifische Gewicht darstellen, weshalb zur Feststellung einer Fälschung der qualitative Nachweis der Saccharose erforderlich ist.

Die verschiedenen Methoden, die zu diesem Nachweis vorgeschlagen wurden^{1, 2, 4, 5}, stützen sich auf die Färbungen, die durch Kondensation des Oxymethylfurfurols, — das sich unter Einwirkung der Säuren aus den Hexosen bildet, — mit den Phenolen entstehen.

Wir haben uns vorgenommen, zu dieser Untersuchung die äußerst empfindliche Methode der Papierchromatographie anzuwenden. Da das einzige in der unverfälschten Milch vorhandene Kohlenhydrat der Milchzucker ist, beschränkte sich das analytische Problem auf die chromatographische Trennung des Milchzuckers von der Saccharose. Wir gingen von den durch Einwirkung von Essigsäure erhaltenen Molken aus und benutzten als Eluierungsmittel die Mischung von Butanol, Äthylalkohol und Wasser, wie sie von E. L. HIRST u. J. K. N. JONES³ zur Trennung zahlreicher Kohlenhydrate angeraten wurde. Als Entwickler verwendeten wir nach Erprobung verschiedener, in der Literatur für Kohlenhydrate empfohlener Entwickler eine alkoholische Lösung von mit Salzsäure angesäuertem α -Naphthylamin, die dem Zweck bestens entspricht,

da durch Trocknen bei 100° C der vom Milchzucker hervorgerufene Fleck eine Rosafärbung annimmt, während der durch die Saccharose verursachte Fleck sich deutlich braun färbt.

Die von uns bei etwa 25° C berechneten R_f -Werte betragen 0,024 für den Milchzucker und 0,064 für die Saccharose. In Anbetracht des geringen Unterschiedes zwischen den beiden Werten ist es nötig, die absteigende Chromatographie auf einen Zeitraum von 16—20 Std auszuweiten, um eine gute Trennung der beiden Flecke zu erzielen. Auch die von E. L. HIRST u. J. K. N. JONES³ mit 0,016 bzw. 0,03 für Milchzucker und für Saccharose angegebenen R_G -Werte stehen einander ziemlich nahe.

Die Methode ist sehr empfindlich, denn es ist möglich, die Saccharose nachzuweisen, indem man nach den unten angegebenen Modalitäten verfährt, selbst wenn sie in der Milch nur im Verhältnis von 0,04% vorhanden ist.

Zur analytischen Bestimmung kann man wie folgt verfahren: Man bringt 0,1—0,3 ml essigsäure Molken auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 und unterwirft diesen der absteigenden Chromatographie, indem man als Eluierungsmittel die obere Schicht einer Mischung von 50 ml Butanol, 10 ml 95% igem Äthylalkohol und 40 ml Wasser benutzt. Nach etwa 16—20 Std zieht man den Streifen heraus, trocknet und bespritzt ihn mit einer Lösung, bestehend aus 0,5 g α -Naphthylamin, 50 ml 95% igem Äthylalkohol und 2,5 ml konz. Salzsäure. Man trocknet 3—4 min lang im Ofen bei 100° C. In Gegenwart von Saccharose erscheint unterhalb des rosenfarbigen Fleckes vom Milchzucker ein brauner Fleck, der sich durch seine Färbung ganz deutlich von dem vorhergehenden unterscheidet.

Literatur

¹ BAGNULO, R.: *Il latte* **28**, 82 (1954). — ² CASTIGLIONI, A.: *Ann. Chim. applicata* **22**, 641 (1932). — ³ HIRST, E. L., u. J. K. N. JONES: *Discuss. Faraday Soc.* **1949**, 268. — ⁴ ROMANI, B.: *Ann. Chim. applicata* **21**, 535 (1931). — ⁵ VALENTINIS, G.: *Boll. Lab. Chim. Provinciali* **5**, 122 (1954).

Prof. A. CASTIGLIONI, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Ein rascher Nachweis oder die halbquantitative Bestimmung von Anilindämpfen in Luft kann nach W. A. RIEHL und K. F. HAGER¹ mit Hilfe von Papierstreifen, die mit den Dämpfen oder der flüssigen Mischung von Furfurol und Eisessig imprägniert wurden, erfolgen. Man löst 2 ml technisches Furfurol in einem Meßkolben in Eisessig

¹ *Analyt. Chemistry* **27**, 1768—1769 (1955). Ordnance Missile Lab., Redstone Arsenal, Huntsville, Ala. (USA).

und füllt mit Eisessig auf 50 ml auf. Man sättigt etwa 13 g Silicagel mit der Lösung und saugt die überschüssige Flüssigkeit 3—5 min ab. Ein Glasrohr von 28 mm äußerem Durchmesser und 178 mm Länge wird 76 mm von einem Ende entfernt mit 4 Einstülpungen versehen. In dem längeren Teil des Rohres befestigt man mit einem Korken 24 Filterpapierstreifen (5×115 mm), in das kurze Ende führt man eine durchlöchernte Porzellanplatte, darauf schichtet man das präparierte Silicagel und verschließt dicht mit einem Korken, der mit Aluminiumfolie bedeckt ist. Vor Gebrauch muß das Rohr 15 min stehen. Die Lebensdauer des Reagenses beträgt bei täglichem Gebrauch etwa 1 Monat. — Setzt man ein so präpariertes Filterpapier der Luft aus, die Anilindampf enthält, so tritt je nach der Menge an Anilin eine rosa bis tiefrote Färbung nach 5 sec bis 10 min ein. Für halbquantitative Bestimmungen kann aus der Zeit, bis eine Färbung auftritt, oder durch Vergleich mit einer Standardskala, der Gehalt der Luft an Anilin ermittelt werden. Die rote Farbe bleicht innerhalb einiger Stunden aus. Für den Nachweis ist die unterste Grenze 5 ppm (Volumenteile Anilindampf in 1 Million Volumenteilen Luft); halbquantitative Bestimmungen lassen sich im Bereich von 5—150 ppm durchführen. Die Dämpfe folgender Substanzen geben nach 10 min keine Färbung: Furfurylalkohol, Hydrazin, rote oder weiße rauchende bzw. konzentrierte Salpetersäure, 76%iges Wasserstoffperoxyd, Äthylalkohol, Kerosin, m-Nitranilin, p- und m-Aminophenol, 2,4,6-Tribromanilin, Sulfanilsäure, 1-Naphthylamin, 2-Naphthylamin, 2-Aminoanthrachinon, Benzylamin, Dimethylanilin, p-Aminodimethylanilin, p-Nitrosodimethylanilin, p- und m-Phenylendiamin. Eine gelbe oder graue Farbe geben: o- und p-Nitranilin, Diphenylamin, o-Phenylendiamin. Rote Färbungen geben: o-Aminophenol, p-Bromanilin, p-Anisidin, p,p'-Diaminodiphenylmethan. B. GRÜTTNER

Zur Mikrobestimmung verschiedener Schwefelverbindungen in Gasen, flüssigen oder festen Stoffen kann nach H. STRATMANN¹ ein bereits früher² beschriebenes Verfahren dienen, mit dem noch $0,02 \mu\text{g S}$ erfaßbar sind. Man reduziert die Schwefelverbindungen an einem Platinkontakt mit Wasserstoff zu H_2S und colorimetriert die Blaufärbung einer 2%igen Ammoniummolybdatlösung in 0,4 n Schwefelsäure. Der Platinkontakt muß bei der Reduktion auf 700°C erhitzt sein. In gewissen Fällen (SO_2) gelingt die Reduktion zu H_2S auch, wenn man das Gas durch Zinn(II)-chloridlösung leitet. Durch Anwendung der verschiedenen Reduktionsvorgänge können H_2S , SO_2 und SO_3 , Sulfid-, Sulfit-, Sulfat- und organischer Schwefel selektiv bestimmt werden. K. BRODERSEN

Wasser. Die Bestimmung von Strontium in Seewasser unter Benützung von radioaktiven bzw. stabilen Isotopen führen R. W. HUMMEL und A. A. SMALES³ nach 4 verschiedenen Methoden durch und erhalten dabei übereinstimmende Ergebnisse. — *Ausführung:* a) *Isotopenverdünnung mit ^{89}Sr .* Man versetzt 2 l Seewasser mit 10 ml $^{89}\text{SrCl}_2$ -Lösung (enthält im Milliliter 2 mg Gesamtstrontium und ergibt 400 Impulse/min/ml gemessen mit einem Glockenzählrohr), fällt mit Na_2CO_3 die Carbonate, zentrifugiert und wäscht. Anschließend löst man den Niederschlag in wenig 6 n Salpetersäure, dampft zur Trockne und löst die Salze in möglichst wenig Wasser. Für jeweils 10 ml Lösung gibt man nun 26 ml rauchende Salpetersäure zu, kühlt in einem Eisbad, zentrifugiert, dekantiert und gibt dann langsam 10 ml abs. Alkohol

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1031—1037. Kohlenstoffbiologische Forschungsstation e. V., Essen.

² STRATMANN, H.: Mikrochim. Acta (Wien) 1954, 668; vgl. diese Z. 148, 368 (1955/56).

³ Analyst (London) 81, 110—113 (1956). Atomic Energy Research Establishment; Harwell NR, Didcot, Berks. (England).

hinzu. Nach erneutem Zentrifugieren und Dekantieren kocht man mit 5 ml das restliche Äthanol weg und wiederholt die Reinigung noch 2 mal. Anschließend überführt man den Niederschlag in ein gewogenes Aluminiumschälchen, bestimmt die Ausbeute und mißt die Aktivitätsrate. Durch Vergleich mit einem Standard ergibt sich der Gehalt an Sr in Seewasser zu $8,0 \pm 0,1$ mg je Liter. — *b) Radioaktivierung zu ^{87m}Sr* . 2 ml Seewasser werden zwischen 5 und 7 min im Reaktor bestrahlt und nach der unter *a)* beschriebenen Methode isoliert bzw. gereinigt. Vor der Reinigung wird noch eine Fällung von Eisen mit Ammoniak eingeschoben. Ergebnis: $8,1 \pm 0,3$ mg Sr je Liter Seewasser. — *c) Radioaktivierung zu ^{89}Sr* . Ausführung ähnlich wie bei *b)*; Die Bestrahlungszeit beträgt 2 Wochen. Ergebnis: $8,1 \pm 0,3$ mg Sr je Liter Seewasser. — *d) Isotopenverdünnung mit ^{84}Sr* . Zu 2 l Seewasser werden bekannte Mengen an Sr (Isotopenverhältnis: 50,7% ^{84}Sr und 32% ^{88}Sr ; angereichert durch elektromagnetische Trennung) gegeben; das Sr wird, wie unter *a)* beschrieben, isoliert und das Isotopenverhältnis in einem Massenspektrometer bestimmt. Ergebnis: $8,11 \pm 0,12$ mg Sr je Liter Seewasser. — Einzelheiten und Beleganalysen können dem Original entnommen werden.

H. MÜNZEL

Zur Bestimmung von Arsen und Kupfer in gewerblichen Abwässern empfiehlt ein britischer Ausschuß¹ bewährte Methoden. Um etwa vorhandene organische Substanzen zu zerstören, kocht man das Abwasser in einem aus Rundkolben, Tropftrichter und absteigendem Kühler bestehenden Destillierapparat nach dem Ansäuern mit 5 ml konz. Salpetersäure auf 5–10 ml ein, gibt 2–3 ml konz. Schwefelsäure hinzu und destilliert weiter, bis Schwefelsäurenebel auftreten. Reste von organischer Substanz (Braunfärbung, Kohleabscheidung) zersetzt man durch Nachgeben von kleinen Anteilen (je 2 ml) Salpetersäure. Zuletzt erhitzt man mit 10 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung bis zum Rauchen der Schwefelsäure, verdünnt mit 10 ml Wasser, filtriert, falls etwas ungelöst sein sollte, unter Dekantieren in einen 100 ml-Meßkolben, erwärmt den Rückstand zweimal mit je 1 ml Salzsäure (D 1,18), verdünnt jedesmal mit 5 ml Wasser, filtriert in denselben Meßkolben und verdünnt schließlich auf 100 ml. — *Arsenbestimmung*. I. *Gutzeit-Methode* für As-Spuren (0–10 μg). Die Apparatur besteht, wie allgemein üblich, aus einem Stehkolben (etwa 120 ml) zur Arsenwasserstoffentwicklung, einem daraufsetzenden Glasrohr (200 mm lang und 6,5 mm weit) zur Aufnahme von Bleiacetatwatte (H_2S -Absorption) und Gummi- oder Glasfänschen mit 6,5 mm weitem Durchlaßkreis, zwischen welche ein Scheibchen trockenes Quecksilberchloridpapier eingespannt wird. Man füllt in den Kolben ein etwa 5 μg As enthaltendes Volumen der Analysenlösung, Wasser bis zum Gesamtvolumen von 50 ml, 10 ml Salzsäure (D 1,18; 2 mg Sn/ml als Katalysator enthaltend), 1 g Kaliumjodid und 10 g Zinkgranalien, setzt rasch den Apparat zusammen, läßt 40 min bei höchstens 40°C reagieren und vergleicht die Gelbfärbung des Quecksilberchloridpapierabschreibchens mit der von Vergleichspapieren aus gleichzeitig mitangesezten Versuchen in 6 eben solchen Apparaten mit bekannten, von 0–10 μg steigenden As-Zusätzen. II. Die *Hypophosphitmethode* (für 0,4–100 mg As) wird nach J. HASLAM und N. T. WILKINSON² durchgeführt. — *Kupferbestimmung* (für 0–50 μg Cu). 25 oder 50 ml Analysenlösung vermischt man mit 10 ml einer wäßrigen Lösung von 20 g Ammoniumcitrat und 5 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat in 100 ml, neutralisiert mit Ammoniak, bis Kresolrot nach Purpurrot umschlägt, fügt 1 ml 1%ige Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu und schüttelt 2 min. Die organische Schicht filtriert man in einen 25 ml-Meßkolben, extrahiert die wäßrige Lösung noch weiter so oft mit je 5 ml CCl_4 , bis dieser

¹ Analyst (London) 81, 59–63 (1956).² Analyst (London) 78, 390 (1953); vgl. diese Z. 146, 366 (1955).

farblos bleibt, filtriert die Extrakte ebenfalls in den Meßkolben, verdünnt mit CCl_4 auf genau 25 ml und mißt die Absorption bei 432 m μ . Unter denselben Bedingungen stellt man sich eine Eichkurve mit 0–50 μg Cu her. — Wismut wird bei dieser Methode miterfaßt. Falls Bi anwesend ist, wiederholt man die Bestimmung unter Zusatz von Kaliumcyanid, wobei das Kupfer als Komplex in der wäßrigen Schicht verbleibt und nur das Wismut extrahiert wird. Seine Absorption subtrahiert man vom Absorptionswert der ersten Bestimmung. F. NEUMANN

Als elektrometrische Sulfatbestimmungsmethode, vor allem zur Schnellbestimmung in natürlichen Wässern, Bodenextrakten, Gips und Pflanzenmaterialien gibt N. G. CASSIDY¹ ein Verfahren an, das auf der Fällung als Bleisulfat und Rücktitration des Bleiüberschusses mit Chromatlösung beruht. Das Titrationsende wird durch die sprunghafte Änderung des pH -Wertes (von pH 4,2–4,8 auf pH 5,5) bei Zugabe des ersten Chromatüberschusses angezeigt. — *Ausführung.* 10 ml der klar gefilterten Probe, etwa 0,2 mVal Sulfat enthaltend, werden mit 4 Tropfen Indicator (30 Vol-% 0,1% iger Methyroltlösung in 50% igem Alkohol und 70 Vol-% 0,04% iger wäßriger Bromkresolgrünlösung) und einer zur Fällung etwa vorhandenen Phosphats ausreichenden Menge Eisen(III)-chlorid versetzt und auf den pH -Wert 5,5 eingestellt. Das Sulfat wird durch Zugabe von 5 ml 0,1 n Bleinitratlösung und 25 ml Äthylalkohol (auf pH 5,5 eingestellt) gefällt, man kühlt, füllt auf 100 ml auf und filtriert (Whatman Nr. 40 Filter). In 50 ml Filtrat wird dann der Bleiüberschuß mit 0,02 n Kaliumchromatlösung potentiometrisch an einer Glaselektrode bis zum pH -Wert 5,5 titriert. Der Vergleich mit Blindproben wird empfohlen. Der 75fache Gehalt an Chlorid stört die Analyse nicht. Silicate verursachen einen Fehler von 1%, wenn 200 ppm Kieselsäure gelöst enthalten sind. Die Ergebnisse an parallel ausgeführten gravimetrischen Bestimmungen (G) stehen mit denen dieser volumetrischen Bestimmung (V) in der Beziehung $V = 1,0037 G - 0,0039$. K. CRUSE

B. NIETSCH² berichtet über eine Methode, um Spuren von Erdölprodukten in natürlichen Wässern, besonders in Trinkwässern qualitativ und angenähert quantitativ zu erfassen. Das Verfahren beruht auf der adsorptiven Bindung der Ölsuren an Magnesiumoxyd. Nach Schütteln von etwa 100 ml Wasser mit ungefähr 0,1 g MgO wird filtriert und das Filter (Blauband Schl. & Sch.) im UV-Licht auf einem Uhrglas ausgebreitet, beobachtet. Auch die Ausschüttelung der Proben mit Äther p. a. oder Petroläther (D. A. B. 6) zeigen leuchtend blaue bis graublaue Fluoreszenzen, die bei Raffinaten besonders hell sind. Beide Methoden gestatten in Wässern Verunreinigungen mit Erdölprodukten bis herab zu 1 $\mu\text{g/l}$ unter der Quarzlampe nachzuweisen. J. EISENBRAND

Die Bestimmung von Submikrogramm-Mengen Natrium in Lithiummetall mittels Aktivierungsanalyse beschreiben A. A. SMALES und B. A. LOVERIDGE³ und geben die folgende Arbeitsvorschrift, nach welcher noch 0,02 ppm (0,02 $\mu\text{g/g}$) Natrium in Lithiummetall bestimmt werden können. 4 frisch abgeschnittene Proben Lithiummetall von je 50–100 mg werden in Quarzampullen eingeschmolzen. Gleichzeitig werden 2 Standardampullen hergestellt, die jede genau 0,1 g einer verdünnten NaCl-Lösung (100 ppm) enthalten. Man bestrahlt alle 6 Ampullen 15 Std lang mit $\Phi = 2 \cdot 10^{12}$ Neutronen/cm²/sec für je 10 Tl. je Million Na in Lithium, läßt 2–3 Std „abkühlen“ und verarbeitet den Inhalt der Ampullen wie folgt: a) Von den das Li-Metall enthaltenden Ampullen wirft man jede in eine Mischung aus 10 ml

¹ Analyst 81, 169–175 (1956). Dpmt. of Agricult., Suva (Fidschi-Inseln).

² Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 171–178. Hyg.-bakt. Unters.-Anst., Wien.

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 13, 566–573 (1955). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks. (England).

absol. Alkohol, 0,25 ml 1,2 n Salzsäure und 2 Tr. Methylrotindicator. Sobald die Lösung alkalisch zu werden beginnt, nimmt man die Metallstückchen heraus und gibt sie in ein 40 ml Zentrifugenglas, das 10 ml absol. Alkohol, 2 ml Na-Trägerlösung (25 mg NaCl/ml) und 2 Tr. Methylrotlösung enthält. Man löst unter tropfenweisem Zugeben von konz. Salzsäure in der Weise, daß die Lösung stets sauer bleibt, die H_2 -Entwicklung aber nicht zu heftig wird. b) Der Inhalt der Standardampullen wird in 100 ml-Meßkolben übergeführt, die Ampullen werden mit 2 ml der obenerwähnten NaCl-Trägerlösung nachgewaschen, worauf man die Kolben auf 100 ml auffüllt. Man entnimmt 1 ml und gibt diese Probe in ein 40 ml-Zentrifugenglas, das 10 ml absol. Alkohol, 2 ml Na-Trägerlösung und 2 ml konz. Salzsäure enthält. Analysenproben und Standards werden dann wie folgt weiter verarbeitet: Man fällt in jedem Zentrifugenglas NaCl aus durch Zugabe von je 15 ml absolutem, mit HCl-Gas gesättigtem Äthanol, kühlt 15 min im Eisbad, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag mehrmals mit 2–3 ml absolut. Äthanol. Die überstehende Lösung und die Waschflüssigkeiten werden verworfen. Das ausgefällte NaCl wird gegebenenfalls unter Erwärmen in 0,5 ml Wasser gelöst und mit 25 ml Zinkuranylacetatreagens (s. u.) gefällt. Man läßt 15–20 min bei Zimmertemperatur stehen, zentrifugiert und wäscht gründlich mit zwei 10 ml-Portionen Methanol. Das ausgefallene Na-Zn-Uranylacetat wird mit 15 ml HCl-gesättigtem Äthanol versetzt und das sich ausscheidende NaCl zweimal mit je 5 ml absolut. Alkohol gewaschen. Alle überstehenden Lösungen sind zu verwerfen. Das NaCl wird in 0,5 ml H_2O gelöst und auf eine Säule von 4,5 mm $\varnothing$ aus 0,5 g mit 6 n Salzsäure vorgereinigtem Zeocarb 225 ($< 50 \mu$ Korngröße) gegeben. Man wäscht mit 1 ml H_2O nach und eluiert mit Salzsäure 1:10 (Laufgeschwindigkeit 0,25 ml/min). Der 1. Milliliter nach Beginn der Elution wird verworfen, aus den folgenden 2 ml fällt man mit 15 ml HCl-gesättigtem Äthanol NaCl aus, kühlt 10–15 min im Eisbad, zentrifugiert ab und wäscht zweimal mit je 3 ml absolut. Alkohol nach. Das so gereinigte NaCl wird in 0,5 ml Alkohol aufgeschlämmt, auf einen gewogenen Präparatenträger gegeben und unter der Infrarotlampe getrocknet. Man wägt und bestimmt die β -Aktivität. Man korrigiert auf chem. Ausbeute und Aktivitätsabfall (1. Zählung: $t = 0$) und berechnet den Na-Gehalt der Proben nach:

$$\text{ppm Na} = \frac{A \cdot F}{y(W - 2)} \cdot 10^3.$$

Dabei ist $F = \mu\text{g Na/Impuls/min}$; A = korrigierte β -Aktivität der Probe, y = chem. Ausbeute, W = Gewicht der Li-Probe in Milligramm. — *Zinkuranylacetatlösung.* Auf 70°C erwärmte Lösungen von $77 \text{ g } \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} + 13,3 \text{ ml Eisessig} + 410 \text{ ml Wasser}$ und $231 \text{ g } \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + 6,6 \text{ ml Eisessig} + 262 \text{ ml H}_2\text{O}$ werden zusammengegossen und nach 24 Std filtriert. F. WEIGEL

Die Bestimmung von Kohlenstoff in Kupfer und Kupferlegierungen führen J. FISCHER und W. SCHMIDT¹ durch Verbrennung ähnlich durch, wie sie die Kohlenstoffbestimmung in anderen Metallen vorgenommen haben². Man bringt 1–5 g der Probe ohne Zuschläge in den kalten Teil des Verbrennungsofens. Der heiße Teil soll eine Temperatur von 1100 – 1150°C haben, bei der die Verbrennung erfolgt, sobald der notwendige Sauerstoffdruck (200 Torr) erreicht ist. Der verwendete Sauerstoff ist dadurch anzufeuchten, daß man ihn durch 2 n Schwefelsäure hindurchleitet. Man stellt die Absorptionslauge wie üblich auf $\text{pH } 9,9$ ($= 100 \text{ mV}$) ein und führt das Probeschiffchen in die Verbrennungszone. Der Gasdruck sinkt, so daß

¹ Z. Erzbergbau, Metallhüttenwes. 9, 284–288 (1956); Univ. und Metallgesellschaft A.G., Frankfurt/M.

² FISCHER, J., u. W. SCHMIDT: Z. Erzbergbau, Metallhüttenwes. 8, 529 (1955); 9, 25 (1956); vgl. diese Z. 151, 126, 127 (1956).

man darauf achten muß, daß die Lauge nicht zurücksteigt (gegebenenfalls Hahn schließen). Die Bestimmung erfolgt weiter, wie J. FISCHER und W. SCHMIDT¹ für die Kohlenstoffbestimmung in Aluminium beschrieben haben. — Die Methode bewährte sich bei der Bestimmung von Kohlenstoffgehalten von 0,5—19 g/t in Kupferproben. — Beim Verbrennen von *Messing* tritt eine Feuererscheinung auf, die wahrscheinlich auf Verdampfen und folgendes Verbrennen von Zink zurückzuführen ist. Bei Legierungen, die Mangan enthalten, sowie bei anderen hochschmelzenden Legierungen kann die Verbrennungstemperatur auf 1200° C gesteigert werden. Auch Zuschläge von Blei-Zinn bewähren sich hier. Die Oberfläche des zu untersuchenden Probegutes ist durch Beizen zu säubern. Kupfermetall wird in Mischsäure (150 ml Schwefelsäure [D 1,84] + 105 ml Salpetersäure [D 1,4] — 375 ml Wasser) gebeizt. Zum Beizen von *Messing* eignen sich eine Vorbeize aus 200 Gew.-Teilen Salpetersäure (1,33), 1—2 Teilen Glanzruß und 1—2 Gew.-Teilen NaCl und eine folgende Hauptbeize aus 75 Teilen Salpetersäure (1,38), 100 Teilen Schwefelsäure (1,84) und 1 g NaCl.

H. KURTENACKER

Spuren der Metalle Bi, Fe, Pb, Sb, Ni, Co und Mn (Gehalte unter 0,02%) in Raffinadekupfer bestimmen A. J. EVE und E. T. VERDIER² polarographisch nach folgender *Methode*. Zunächst werden Fe und Bi bestimmt, indem man 30 g Metall in möglichst wenig Salpetersäure 1 : 2 löst, nach Abdampfen des Säureüberschusses in 100 ml Wasser aufnimmt und mit einem Ammoniaküberschuß fällt. Mit 5 g Ammoniumcarbonat wird 12 Std auf dem Wasserbad erwärmt, danach filtriert und mit verdünnter Ammoniumcarbonat-Ammoniaklösung kupferfrei gewaschen. Man verascht Niederschlag + Filter, erhitzt 10 min lang auf 400° C und nimmt in 10 ml 0,3 m Natriumkaliumtartratlösung auf, die 0,002% Methylrot enthält (p_H 7,6). Nach Durchlüften mit Stickstoff wird im Polarogramm die Eisenstufe bei — 0,3 bis — 0,4 V gegen die gesätt. Kalomelektrode aufgenommen. Eisen wird dann mit Natriumfluorid komplex gebunden und die Wismutstufe bei — 0,5 V polarographiert. — Eine zweite Probe von 30 g Metall wird ebenso gelöst, dann aber zweimal mit 2 ml Schwefelsäure abgeraucht. Das gefällte Bleisulfat wird abfiltriert. Das Filtrat, auf 100 ml ergänzt, wird bei — 0,51 V gegen eine gesätt. Quecksilber(I)-sulfatelektrode in 1 n Schwefelsäure zwischen zwei Platinelektroden elektrolysiert, bis sich eine kleinste konstante Stromstärke eingestellt hat. Die Restlösung wird dann zur Trockne eingedampft, zusammen mit dem Bleisulfat verascht und 10 min bei 400° C gehalten. In 10 ml 0,1 m Natriumfluoridlösung (0,05% ig an Gelatine) wird aufgenommen, mit Stickstoff behandelt und polarographiert. Restkupfer, Ni, Co und Mn erscheinen als hinreichend getrennte Stufen. Dann wird die Lösung mit Salpetersäure versetzt, so daß sich Bleifluorid löst, der p_H-Wert aber nicht unter 3 sinkt. Nach Entfernung des Sauerstoffs wird erneut polarographiert. Im Polarogramm können jetzt Pb und Sb analysiert werden. Die Fehler dieser Methode liegen bei 4—5%.

K. CRUSE

Bestimmung von Verunreinigungen in Wolframmetall. *Geringe Mengen Kupfer in Wolframmetall* lassen sich nach R. H. A. CRAWLEY³ am besten mit *Neocuproin* (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin)⁴ photometrieren, wobei man Wolfram mit Phos-

¹ FISCHER, J., u. W. SCHMIDT: Z. Erzbergbau, Metallhüttenwes. 8, 529 (1955); 9, 25 (1956); vgl. diese Z. 151, 126, 127 (1956).

² Analyt. Chemistry 28, 537—538 (1956). Univ. Grahamstown (Süd-Afrika).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 13, 373—375 (1955). British Thomson-Houston Co., Rugby (England).

⁴ Vgl. GAHLER, A. R.: Analyt. Chemistry 26, 577 (1954); vgl. diese Z. 144, 146 (1955).

phorsäure maskiert. Der mit Cu^{I} im pH -Bereich 4—7 entstehende Komplex ermöglicht es, Kupfergehalte bis zu zehntausendstel Prozenten zu bestimmen. Die Werte stimmen mit den nach einer unveröffentlichten polarographischen Methode erhaltenen Resultaten überein. — *Arbeitsvorschrift.* Bei einem Kupfergehalt bis 0,01% löst man 1 g Wolfram mit 2 ml Salpetersäure und 2 ml Flußsäure in bedeckter Platinschale. Danach spritzt man den Deckel mit wenig Wasser ab und engt in offener Schale nach Zugabe von 2 ml Phosphorsäure zur Sirupkonsistenz ein. Nach dem Abkühlen verrührt man mit 25 ml 4% iger Natriumcitratlösung und gibt in der Kälte 1 g Hydroxylaminhydrochlorid zur Reduktion des Kupfers sowie 20 ml 20% iger Natriumacetatlösung hinzu. Diese Mischung spült man mit Wasser ein einen 100 ml-Scheidetrichter, gibt 10 ml 0,1% ige alkoholische Neocuproinlösung zu und schüttelt nach 10 min mit 10 ml Chloroform (p. a.) 1 min lang aus. Die Chloroformschicht läßt man in einen 50 ml-Meßkolben ab, wiederholt die Extraktion mit 5 ml Chloroform und füllt schließlich mit Alkohol zur Marke auf. Den extrahierten gelben Cu^{I} -Komplex mißt man im Spekter-Absorptiometer (4 cm-Zellen; Ilford Violettfilter Nr. 601). — Für die Eichkurve löst man 0,1 g Elektrolytkupfer in 2 ml Salpetersäure und 5 ml Wasser, nimmt den Trockenrückstand mit 1 ml Salzsäure auf und verdünnt auf 100 ml (Stammlösung). 5 ml der Stammlösung füllt man sodann auf 500 ml auf, entnimmt 1, 2, . . . 10 ml-Anteile, die man mit je 2 ml Salzsäure versetzt, und verfährt weiter wie oben, beginnend mit der Natriumcitratzugabe. — Für den Kupfergehalt der Reagentien ist ein Blindwert abzuziehen.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes (etwa 0,01%) im Wolframmetall empfehlen R. H. A. CRAWLEY und M. L. ASPINAL¹ das photometrische Verfahren mit Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin²); Wolfram wird dabei als Citratkomplex in Lösung gehalten. Die gefundenen Werte (in $10^{-3}\%$) decken sich mit den polarographisch ermittelten. Allerdings muß man einige Reagentien vorreinigen, um den Blindwert zu verringern: 1. Bathophenanthrolin wird als 0,05% ige alkoholische Lösung angesetzt. 2. Die zur Eisenreduktion dienende 10% ige Natriumdithionitlösung muß man jedesmal frisch zubereiten: Zu 50 ml einer solchen Lösung gibt man 10 ml Bathophenanthrolinlösung und extrahiert daraus zweimal mit je 10 ml Chloroform (p. a.) den Eisenkomplex. 3. 500 ml einer 10% igen Citronensäurelösung versetzt man mit 5 ml 2% iger Kupferronlösung und entfernt nach 15 min durch 5 malige Extraktion mit je 20 ml Chloroform das Eisen und den Kupferronüberschuß. 4. Zu siedender 10% iger Natronlauge gibt man 1 ml 2% ige Magnesiumchloridlösung. Nach 10 min filtriert man mitgefälltes Eisenhydroxyd ab und verwahrt die Lauge in einer Polyäthylenflasche. — *Bestimmung.* Man löst 1 g Wolframmetall mit 2 ml Flußsäure und 1 ml Salpetersäure in einer bedeckten Platinschale. Danach spritzt man den Deckel mit Wasser ab, gibt 20 ml Citronensäurelösung zu, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne und löst den Rückstand in 10 ml Natronlauge unter Erwärmen. Nach Zugabe von 20 ml Citronensäurelösung soll der pH -Wert 4—7 betragen (Universalindikatorpapier!). Im Scheidetrichter reduziert man die Lösung mit 20 ml Natriumdithionitlösung, gießt nach 15 min Stehen 20 ml Bathophenanthrolinlösung hinzu, extrahiert den roten Eisenkomplex erst mit 10 ml, dann mit 5 ml Chloroform und füllt die Extrakte im 50 ml-Meßkolben mit Alkohol auf. Die Messung erfolgt im Spekter-Absorptiometer (1 cm-Zellen; Ilford Grünfilter Nr. 604). — Für die Eichkurve löst man 0,1 g reinstes Eisen in 10 ml Salzsäure und 2 ml Salpetersäure, verdünnt auf 100 ml und füllt 5 ml davon mit Wasser auf 500 ml auf. Anteile von 1, 2, . . . 12 ml versetzt man jedesmal mit 6 ml Citronensäurelösung

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 376—378 (1955).

² SMITH, G. F., W. H. McCURDY u. H. DIEHL: Analyst **77**, 418 (1952); vgl. diese Z. **139**, 234 (1953).

sowie 2 ml Natronlauge (pH 4—7), behandelt sie im Scheidetrichter mit je 20 ml Natriumdithionitlösung und verfährt weiter wie oben. J. SUIN DE BOUTEMARD

Bestimmungsmethoden für geringe Mengen Aluminium und Calcium in metallischem Nickel hat SH. YOKOSUKA¹ ausgearbeitet. Für die colorimetrische Bestimmung von Al (bis zu 0,0001% herab) wird mit Oxin-Benzollösung extrahiert. Störende Elemente werden durch Zusatz von KCN ausgeschaltet. Die günstigsten pH -Bedingungen und Konzentrationen für die Extraktion sowie der Einfluß verschiedener Ionen und eine Methode zur Beseitigung der durch Blei verursachten Störung werden beschrieben. Für die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Calcium (bis zu 0,1 ppm) wird ein großer Teil des Nickels durch Elektrolyse mit Hg-Kathode oder durch Ionenaustauscher beseitigt. Geringe Mengen Al, die stören, werden durch Extraktion mit Oxin-Benzol oder durch Ionenaustauscher entfernt. Die flammenphotometrische Bestimmung des Calciums erfolgt in 40%iger Methanollösung unter Verwendung der Spektrallinie 554 $m\mu$. H. PLUSKAL

Zur Aluminiumbestimmung nach der Benzoatmethode geben A. I. PONOMAREV und A. JA. SESKOLSKAJA² folgende *Arbeitsvorschrift*: 0,5—1 g *Gestein, Erz oder Schlacke* werden im Pt-Tiegel mit wasserfreier Soda geschmolzen, die Schmelze wird gelöst und Kieselsäure wie üblich abgeschieden. Das geglühte SiO_2 wird mit $HF + H_2SO_4$ abgeraucht, der unverflüchtigte Rest mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, in Salzsäure gelöst und zum Filtrat von der Kieselsäure hinzugefügt. (Eisenerze werden direkt in Salzsäure gelöst und nur das ungelöst gebliebene wird mit Soda geschmolzen.) Zum Filtrat (100 ml) werden 2 g Ammoniumchlorid gegeben; man versetzt dann mit Ammoniak, bis eine Trübung (durch 1 Tropfen NH_3) in 1 ml konzentrierter Essigsäure aufzulösen ist, reduziert Fe^{3+} anschließend durch geringen Zusatz von $Na_2S_2O_4$ zu Fe^{2+} (bis farblos), fügt (je 0,1 g Al_2O_3) 40 ml 5%iger Ammoniumbenzoatlösung zu und hält nach Zusatz von etwas Filtrierpapierbrei 15 min auf siedendem Wasserbad unter gelegentlichem Umrühren. Dann wird filtriert (Weißband) und nachgewaschen (5 ml 5%iger NH_4 -Benzoatlösung und 1 ml konz. Essigsäure je 100 ml Wasser). Der Niederschlag wird auf dem Filter in 10%iger Salzsäure gelöst und die Benzoatfällung zwecks völliger Trennung vom Fe wiederholt. Der Niederschlag wird bei 800—900° C verglüht und als Al_2O_3 gewogen. Enthält er Titan, so schmelzt man ihn anschließend mit Pyrosulfat, löst in 5%iger Schwefelsäure und bestimmt Ti mit H_2O_2 colorimetrisch. — Der Benzoatniederschlag enthält nur geringe Mengen (0,2 mg) Phosphor; Chrom wird nur partiell mitgefällt, V^{5+} wird durch $Na_2S_2O_4$ reduziert und dann quantitativ mitgefällt. — Die Aluminiumbestimmung fällt auch in Gegenwart großer Eisenmengen befriedigend aus. A. v. WILPERT

Spektrographische Siliciumbestimmung in Gesteinen. Zur Bestimmung von Siliciumgehalten bis zu 70% verfährt man nach J. W. ANTHONY, R. J. CHANDLER, W. B. HUCKABAY und CH. T. KENNER³ wie folgt: Die Probe wird pulverisiert und in einem Achatmörser im Verhältnis 1:9:80 mit metallischem Germanium als Referenzelement und Kohlepulver vermischt. 75 mg dieser Substanz werden in eine „Center-post“-Elektrode mit ~ 6 mm tiefer Bohrung gestopft und in einem Gleichstrombogen von 8 A anodisch verdampft. Um den Bogen zu zünden, wer-

¹ Jap. Analyst 5, 71—77 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co. (Japan).

² Ž. anal. Chim. 11, 102—105 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

³ Analyt. Chemistry 28, 470—473 (1956). Magnolia Petroleum Co. und Southern Methodist University, Dallas, Tex. (USA).

den die Elektroden mechanisch zusammengebracht, wobei 10 sec lang der Kurzschlußstrom zum Aufheizen der Elektroden dient. Nach diesen 10 sec wird der Elektrodenabstand auf 5 mm eingestellt. Bis zur vollständigen Verdampfung der Probe brennt der Bogen ungefähr 300 sec. Als Eichproben verwenden die Verff. synthetisch hergestellte Proben aus bei 900°C geglühter Kieselsäure und bei 105°C getrocknetem Calciumcarbonat, die in den benötigten Verhältnissen gemischt werden und denen entsprechend Germanium und Kohlepulver zugesetzt werden. Zur Lichtzerlegung dient ein 3 m-Gitterspektrograph von Baird Associates (15000 Linien, inch), dessen Spaltbreite auf 100 μ eingestellt wird. Ausgemessen werden die Linien Silicium 2881 Å und Germanium 2556 Å. In zwei Diagrammen sind die Siliciumeichgeraden für den Bereich von 0–25% und von 20–70% SiO_2 dargestellt. Aufgetragen haben die Verff. das Durchlässigkeitsverhältnis der beiden angegebenen Linien gegen die Siliciumkonzentration, wobei sie den Vorteil der einfacheren Auswertung haben. (Die anderen von den Verff. angegebenen Vorteile dieser Art der Darstellung sind kaum zutreffend. D. Ref.). In zwei Tabellen sind für die beiden Konzentrationsbereiche gesondert spektrographische Meßwerte angegeben und mit chemisch gefundenen Werten verglichen. Die mittlere Abweichung der Werte voneinander beträgt für beide Bereiche ungefähr 1,1% Silicium. Die Standardabweichung der spektrographischen Werte untereinander wird von den Verff. für SiO_2 -Gehalte unter 20% mit 0,94%, für SiO_2 -Gehalte zwischen 20 und 70% mit 1,72% angegeben.

F. ROSENDAHL

Zur Bestimmung von Zinnspuren in Silicatgesteinen, Eisenmeteoriten und Sulfiden verwenden H. ONISHI und E. B. SANDELL¹ das colorimetrische Verfahren mit Dithiol (4-Methyl-1,2-dimercaptobenzol), bei welchem das leuchtend rote, in wäßrigem Medium schwerlösliche Zinn(II)-dithiolat durch Hinzufügen eines Netzmittels kolloidal verteilt wird^{2,3}. Von störenden anderen Metallen wird das Zinn wie bekannt durch Destillation als Bromid befreit³. Zur spektrophotometrischen Messung müssen wenigstens 3 μg Sn in der verarbeiteten Probenmenge vorhanden sein (obere Grenze 50 μg); durch Farbvergleich mit den Augen kann man auch noch weniger Sn auf $\pm 0,5 \mu\text{g}$ genau erfassen. — *Aufschluß des Untersuchungsmaterials. Silicate.* 1 g feingepulvertes Mineral erhitzt man mit 5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, 0,5–1,0 ml konz. Salpetersäure und 10 ml Flußsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln, kühlt ab, fügt noch 1 ml Schwefelsäure (1:1) und 1–2 ml Wasser hinzu und kocht wieder bis zum Rauchen ein. Sind Cassiterit oder andere durch Flußsäure nicht zersetzbare Mineralien anwesend, so gibt man nach dem Abdampfen der Flußsäure 10 ml 6n Salzsäure und 20 ml Wasser dazu und erhitzt so lange bis nahe an den Siedepunkt, wie noch etwas in Lösung geht. Das Unlösliche filtriert man ab (Filtrat I; wird aufbewahrt), verascht das Filter bei niedriger Temperatur, schmelzt den Rückstand mit 0,5 g Natriumhydroxyd in einem Nickeltiegel 30 min bei starker Rotglut, löst die Schmelze nach dem Erkalten mit 8 ml Wasser heraus, versetzt mit 10 ml 6n Salzsäure und erhitzt. Bleibt immer noch etwas ungelöst und enthält die Analysensubstanz mehr als 20 mg Sn/kg, so filtriert man (Filtrat II; wird mit Filtrat I vereinigt) und wiederholt die Alkalischmelze mit dem Rückstand. *Eisen (Stahl oder Eisenmeteorite).* Man löst 0,5 g (mit 1–100 mg Sn/kg) in 7 ml Schwefelsäure (1:1) und 10 ml Salpetersäure (1:1), dampft ein und läßt einige Minuten die Schwefelsäure rauchen. *Sulfide.* 1 g

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 153–161 (1956). Univ. Minneapolis, Minn.

² KENYON, D., u. T. C. J. OVENSTON: Nature **167**, 727 (1951); vgl. diese Z. **135**, 423 (1952).

³ FARNSWORTH, M., and J. PEKOLA: Analyt. Chemistry **26**, 735 (1954); vgl. diese Z. **145**, 212 (1955).

Einwaage (mit 0,5—50 mg Sn/kg) löst man mit 10 ml rauchender Salpetersäure, dampft auf 1—2 ml ein, fügt nach dem Abkühlen 7 ml Schwefelsäure (1 : 1) dazu und kocht bis zum Rauchen ein. — *Isolierung des Zinns*¹. Die am Ende der verschiedenen Aufschlüsse erhaltenen sauren Lösungen spült man mit 25 ml Schwefelsäure (1 : 1) in eine der bekannten Zinndestillationsapparaturen, z. B. die nach J. A. SCHERRER² über, gibt 5 g Kaliumdihydrogenphosphat (oder 3 ml 85% ige Phosphorsäure, wenn sie besonders wenig Sn enthält), 1 g Hydrazinsulfat (um As^V zu As^{III} zu reduzieren) und 10 ml 6n Salzsäure hinzu und destilliert in einem schwachen Kohlendioxydstrom langsam, bis die Temperatur auf 160°C gestiegen ist (das Kühlerende taucht dabei in 30 ml vorgelegtes Wasser ein). Man läßt dann weitere 6n Salzsäure (1 Tr. in je 4 sec) in den Destillierkolben unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 155—165°C eintropfen, bis im ganzen 20 ml zugegeben sind, und verwirft das Destillat, welches alles etwa vorhandene Arsen, Antimon und Germanium enthält. Zum Übertreiben des Zinns gibt man nun eine Mischung von 15 ml 6n Salzsäure mit 7 ml 48% iger Bromwasserstoffsäure tropfenweise in den Destillierkolben, ohne den Kohlendioxydstrom abzustellen und ohne die Temperatur unter 145°C absinken oder 160°C übersteigen zu lassen. Während dieser 15—20 min dauernden Destillation, bei welcher alles Sn übergeht, taucht der Kühler in 15 ml vorgelegtes Wasser ein. Man versetzt das Destillat mit 0,5 ml 1 : 2 verdünnter Schwefelsäure und 5 ml konz. Salpetersäure, vertreibt die Halogene, dampft bis zum Rauchen der Schwefelsäure ein und läßt sicherheitshalber noch 3—5 min weiterrauchen. Enthält die Analysesubstanz (z. B. Pyrit) Selen, so entfernt man es an dieser Stelle, indem man 4 ml 6n Salzsäure und eine Lösung von seleniger Säure (0,1 ml enthaltend 0,1 mg Se) hinzufügt, 5 min erwärmt, abkühlen läßt, 2 ml gesättigte schweflige Säure und 0,2 g Hydroxylaminhydrochlorid folgen läßt und 1½—1 Std auf 90°C erwärmt, wobei das zugegebene Selen das ursprünglich vorhandene, zum roten Element reduziert, mitreißt. Es wird abfiltriert und das Filtrat bis zum Rauchen der Schwefelsäure wieder eingedampft. — *Zinnbestimmung. Spektrophotometrisch*¹. Man spült die schwefelsaure Sn-Lösung bis zum Gesamtvolumen von 7 ml mit Wasser in ein 10 ml-Meßkölbchen, gibt 1 Tr. Thioglykolsäure (mindestens 80% ig), 0,05 ml einer 1 : 19 verdünnten Lösung von Santomerse S (Monsanto Chem. Co.) und 0,50 ml Dithiollösung (0,1 g in 50 ml 1% iger Natronlauge und 0,3—0,5 ml Thioglykolsäure zum Stabilisieren) hinzu und erwärmt 5 min in einem Wasserbad von 50°C. Danach setzt man noch 5 ml einer 1 : 3 verdünnten Lösung von Santomerse S hinzu, verdünnt auf genau 10 ml und mißt sobald wie möglich die Absorption bei 530 m μ . Zur Auswertung stellt man eine Eichkurve mit 0—60 μ g Sn auf. Den Eigengehalt der Reagentien an Zinn findet man, indem man mit 5 μ g Sn den vollständigen Arbeitsgang durchmacht und vom Ergebnis 5 μ g Sn wieder abzieht. — *Visueller Farbvergleich*. Die schwefelsaure Lösung mit weniger als 3 μ g Sn spült man mit Wasser in einen kleinen (15 ml) Porzellantiegel über und dampft alle Flüssigkeit bis auf 1 Tropfen fort. Etwa anwesende organische Substanz (Braunfärbung) oxidiert man mit 0,1 g Ammoniumsulfat. Nach dem Zugeben von 0,25 ml Wasser, 1 Tr. frisch verdünnter Thioglykolsäurelösung (1 : 5) und 1 Tr. Dithiollösung und 3 min langem Erhitzen auf dem Dampfbad vergleicht man die entstandene blaßrosa Färbung mit der von parallel dazu angesetzten Proben mit 0, 0,5, usw. bis 3,0 μ g Sn. — *Reinigung der Reagentien*. Um die in größeren Mengen benötigten Säuren von Zinnsuren zu befreien, verdünnt man die konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser und destilliert sie, während man die Bromwasserstoffsäure nur

¹ FARNSWORTH, M., and J. PEKOLA: *Analyt. Chemistry* **26**, 735 (1954); vgl. diese Z. **145**, 212 (1955).

² J. Res. Nat. Bur. Standards **16**, 253 (1936), **21**, 95 (1938); vgl. diese Z. **118**, 353 (1939/40).

destilliert, aber das erste und das letzte Fünftel verwirft. Die zunächst 1 : 1 mit Wasser verdünnte Schwefelsäure wird für je 100 ml mit 15 ml 6 n Salzsäure und 2 ml Bromwasserstoffsäure versetzt, die Halogenwasserstoffsäuren werden abdestilliert, man läßt noch zweimal je 10 ml 6 n Salzsäure dazutropfen, sobald die Temperatur 150—160°C erreicht hat; nach dem vollständigen Abdestillieren der Halogenwasserstoffsäuren wird noch 10 min weiter eingekocht und nach dem Abkühlen wieder mit Wasser auf 100 ml verdünnt. — *Standardzinnlösung*. 0,1 g Sn löst man in 10 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml unter Hinzufügen von 0,5 ml Thioglykolsäure und verdünnt zum Gebrauch weiter mit 1 : 19 verdünnter Salzsäure.

F. NEUMANN

Zur Mikrobestimmung von Thorium in Gesteinen und Ablagerungen verwenden M. ISHIBASHI und SH. HIGASHI¹ ihr früher empfohlenes colorimetrisches Verfahren nach Extraktion des Thoriums als Nitrat mit Cyclohexanon². Für die Extraktion suchen die Verf. die günstigsten Bedingungen in bezug auf den pH-Wert, das Cyclohexanonvolumen und die Nitrat-Ionenkonzentration festzustellen und prüfen auch den Einfluß störender Ionen sowie die Beseitigung dieser Störungen. Vor der Extraktion wird die Probe mit einem Gemisch aus Flußsäure und Perchlorsäure aufgeschlossen. Das Verfahren eignet sich zur Schnellbestimmung von Thorium in Monazitsand.

K. MACHNER

Zur Uranbestimmung in Gesteinen geben R. F. CELLINI und J. A. LÓPEZ³ ein maßanalytisches Verfahren an, bei welchem die störenden Phosphat-Ionen durch Ionenaustausch entfernt werden. Das Uran selbst wird im Cadmiumreduktor zur 4-wertigen Stufe reduziert (U^{III} entsteht dabei nicht) und anschließend potentiometrisch mit Eisen(III)-sulfatlösung in 0,1 n schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur titriert. Während der Reduktion und Titration muß der Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen werden. Die kleinste bestimmbare Uranmenge beträgt 5 mg. — *Ausführung*. Man löst 1 g Probe (die wenigstens 0,5% U₃O₈ enthalten soll) in 10 ml Salpetersäure (1 : 1), filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt mit 25 ml Wasser auf und läßt die Lösung durch eine mit dem Kationenaustauscher Amberlite IR-120 gefüllte Säule laufen. Nachdem man die Reste Phosphat und Nitrat mit Wasser herausgewaschen hat, eluiert man mit 150 ml 4 n Salzsäure. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure aufgenommen. Man macht nun den Reduktions-Titrationsapparat (Abb. im Original) mit Stickstoff luftfrei und läßt die Uranlösung in den mit elektrolytisch hergestelltem und mit 2 n Schwefelsäure gewaschenen Reduktor (14 cm Länge, 2 cm Ø) fließen. Nach einer Einwirkungsdauer von 15 min läßt man ab, wäscht mit Schwefelsäure nach, verdünnt mit Wasser auf die Konzentration 0,1 n Schwefelsäure und titriert mit 0,1 n Fe₂(SO₄)₃-Lösung unter Verwendung des Elektroden-systems Platin/gesätt. Kalomelektrode.

IRMGARD PFITZER

Die Bestimmung von metallischem Nickel neben seinen Oxyden läßt sich nach C. EK⁴ durch Extraktion mit einer Quecksilberchloridlösung oder einer Lösung von Kaliumcyanid und Quecksilberchlorid durchführen. Die Probe mit höchstens etwa 0,1 g metallischem Nickel wird mit 100 ml einer Lösung, die 18,5 g HgCl₂ im Liter enthält, 2 Std am Rückflußkühler gekocht. Im Filtrat kann das Nickel elektrolytisch

¹ Jap. Analyst 5, 135—138 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kyoto (Japan).

² Jap. Analyst 4, 14 (1955); vgl. diese Z. 150, 451 (1956).

³ An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, 52, 163—168 (1956). Sección de Química Analítica de la Junta de Energía Nuclear.

⁴ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 14, 311—317 (1956). Univ. Lüttich (Belgien).

bestimmt werden, nachdem man Quecksilber und andere etwa in Lösung gegangene Metalle nach üblichen Verfahren entfernt hat. Die Fehler betragen etwa 5%. — Etwas genauere Werte können erhalten werden, wenn die Substanz mit 100 ml einer Lösung, die 18,5 g HgCl_2 und 80 g KCN im Liter enthält und die mit 6n-Salzsäure auf pH 9 gebracht ist, 6 Std gekocht wird. Die Methode wurde zur *Bestimmung des metallischen Nickels in Erzen* verwendet. G. DENK

Spektralanalyse von Pyrit und Kupferkies. F. HEGEMANN, C. v. SYBEL und G. WILK¹ haben eine bereits von F. HEGEMANN und C. LEYBOLD² beschriebene spektrochemische Analysenmethode zur quantitativen Spurenbestimmung in Pyrit von der visuellen Auswertung nach N. W. H. ADDINK³ auf photometrische Schwärzungsmessung umgestellt. Außerdem wenden sie die gleiche spektrochemische Analysentechnik zur Spurenbestimmung in Kupferkies an. Ohne vorherige Anreicherung durch Abtrennung der Hauptbestandteile mischen die Verfasser die Eichproben im Verhältnis 1 : 2 mit Kohlepulver und brennen die Substanz aus einer Lochkohle im Gleichstromdauerbogen (8 Amp Kurzschlußstromstärke) ab. Zur Lichtzerlegung dient ein Quarzspektrograph Q 24 von Zeiss. Die Schwärzungen werden mit dem Schnellphotometer von Zeiss gemessen und die Umrechnung auf Intensitäten erfolgt mit dem Respektra-Rechengerät. Wegen der Vielzahl der nachzuweisenden Spuren ist es im Hinblick auf die Nachweispfindlichkeit zweckmäßig, zur Analyse der mittel- und schwerverdampfenden Elemente die Substanz anodisch abzubrennen. Die kathodische Verdampfung ist für die leichtflüchtigen Elemente günstiger, wobei die Belichtung nach 25 sec abgebrochen wird. Zum Nachweis von Thallium wird darüber hinaus mit Kaliumchlorid gepuffert. Bemerkenswert ist, daß die Verfasser einen gleichmäßigeren Abbrand erzielen, wenn die Substanzfüllung in der Lochkohle mit Zaponlack durchfeuchtet wird und mit einer 0,3 mm $\varnothing$ Stahl-nadel drei Abzugskanäle in die Füllung gestochen werden. Die Eichproben werden aus ausgesuchten, sehr reinen Pyrit- bzw. Kupferkiesproben durch Zumischen der gefragten Elemente hergestellt. Die Eichproben sind so ausgewählt, daß für alle Elemente der Konzentrationsbereich von 3—0,001% erfaßt werden kann. Die Verfasser führen Reproduzierbarkeitsmessungen für die einzelnen Elemente bei Gehalten von einigen Zehntel bzw. Hundertstel Prozenten durch. Die Streuungen liegen zwischen 2,5% und 6% relativ. Folgende Nachweisgrenzen werden für Kupferkies angegeben:

Ag 0,0005%	Mn : 0,0003%	Te 0,01 %
As 0,003 %	Mo 0,001 %	Ti 0,003 %
Au 0,001 %	Ni 0,0003%	Tl 0,0003%
Bi 0,001 %	Pb 0,003 %	V 0,001 %
Co 0,0003%	Sb 0,005 %	W 0,01 %
Ge 0,001 %	Sn 0,001 %	Zn 0,01 %

In der Arbeit werden eingehend die anodischen und kathodischen Abbrandverhältnisse für die einzelnen Elemente besprochen. Die dargestellten Abbrandkurven verlaufen für Pyrit und Kupferkies ziemlich gleich. Außerdem berichten die Verfasser über die Intensitätsverteilung längs der Bogenachse. Bei anodischem Abbrand finden sie konstante Intensitäten längs der Bogenachse. Erst kurz vor der Kathode stellen sie Intensitätsänderungen fest. Bei kathodischem Abbrand ergeben ihre Messungen eine stetige Intensitätszunahme zur Kathode hin. Zum Schluß werden als Beispiel in einer Tabelle die Analysen von 15 untersuchten Kupferkiesen angegeben. F. ROSENDAHL

¹ Metall 9, 991—995 (1955). Techn. Hochschule München.

² Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 7, 108 (1954).

³ Spectrochim. Acta (London) 4, 36 (1950); vgl. diese Z. 151, 50, 196 (1956).

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Zement, Pigmenten, Gummiwaren usw. benutzen SH. HIRANO, M. KUROBE und F. ITO¹ das schon bekannte Verfahren des Ionenaustausches². Die Probe (0,1—0,5 g) wird mit 5 g der Mischung aus Natriumperoxyd und Natriumcarbonat in einem Nickeltiegel aufgeschlossen. Die Lösung oder ein aliquoter Teil davon wird in einem Scheidetrichter mit Amberlite IR 120 in der H-Form bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung geschüttelt. Dann wird die Lösung über eine Säule mit demselben Austauscher filtriert. Die im Durchlauf befindliche freie Schwefelsäure wird mit Natronlauge titriert. Eine Bestimmung dauert nur 1½ Std.

SH. HIRANO und M. KUROBE³ verwenden die gleiche Methode zur *Bestimmung des Gesamtschwefels in Pyriten*. Eine Bestimmung dauert 2 Std. R. KLEMENT

Bei der einfachen gasvolumetrischen CO₂-Bestimmung in Carbonaten, besonders in Soda, bei der die Probe mit Schwefelsäure (gewöhnlich 30%ig) geschüttelt und das entwickelte Kohlendioxyd gemessen wird, entstehen dadurch Fehler, daß das nach der Zersetzung des Natriumcarbonats vorhandene Gemisch Na₂SO₄—H₂SO₄—H₂O eine gewisse Dampftension besitzt und daß eine meßbare Menge CO₂ in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Um die Genauigkeit der CO₂-Bestimmung zu verbessern, bestimmen S. ABE und B. SHIMA⁴ die Dampfdrucke und die CO₂-Löslichkeiten in dem genannten System in Abhängigkeit von der Menge Natrium-Ion und der Temperatur. Bei gleichgehaltenem Gesamtgehalt an SO₄²⁻-Ion und zunehmendem Na⁺-Gehalt nimmt die Dampftension zu, die CO₂-Löslichkeit ab. Bei Erhöhung der Temperatur (10—30°C) vollziehen sich die Änderungen im gleichen Sinne. Auf Grund der Messungen gibt der Verf. Korrekturtabellen für die Verwendung bei den CO₂-Bestimmungen an und beschreibt geeignete Zersetzungsapparate für die Analysen. Bei Einwaagen von etwa 0,2 g Soda und Anwendung von 2 ml 30%iger Schwefelsäure zur Zersetzung sind die Analysenfehler nach Anbringen der Korrekturen kleiner als 0,1%. Für die *Analyse von Kalk* (CaCO₃) sind entsprechende Korrekturtabellen angegeben, die CO₂-Löslichkeiten sind hier allerdings nicht selbst bestimmt, sondern aus fremden Messungen berechnet. Die Fehler betragen hier etwa 0,2%.

H. KURTENACKER

Spektrochemische Bestimmungen an Tonen und Schamotten. G. HARTLEIF und H. KORNFELD⁵ berichten über drei spektrochemische Verfahren zur Analyse von Tonen und Schamotten, deren Anwendungsmöglichkeit sie gegeneinander abgrenzen. Das erste Verfahren arbeitet ohne vorherigen Aufschluß und bietet ebenso wie die zweite Methode die Möglichkeit, die Gehalte an Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO und SiO₂ zu bestimmen, wenn sämtliche Elemente bestimmt werden oder doch wenigstens immer ähnliche Proben anfallen. Beim zweiten und dritten Verfahren wird die Probe zunächst mit Borsäure und Lithiumcarbonat in einem Platintiegel aufgeschlossen. Bei den ersten beiden Methoden wird Silicium selbst als Bezugselement benutzt, während bei der dritten Kupfer dazu herangezogen wird. — *Spektrochemische Arbeitsvorschrift*. 1. und 2. Methode: Die fein pulverisierte Probe wird

¹ Jap. Analyst **4**, 565—568 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nagoya Univ. (Japan).

² GOEHRING, M., u. I. DARGE: diese Z. **125**, 180 (1943). — SAMUELSON, O.: Svensk kem. Tidskr. **52**, 115 (1940); vgl. diese Z. **133**, 205 (1951).

³ Jap. Analyst **4**, 552—554 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

⁴ Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ., Ser. A **7**, 515—523 (1955). Res. Inst. of Non-Aqueous Solutions (Japan).

⁵ Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 329—332 (1955). Dortmund-Hörder Hüttenunion, Dortmund-Hörde.

im Verhältnis 1 : 15 mit metallischem Kupferpulver gemischt und aus der Substanz eine 2,5 mm dicke Pastille vom Durchmesser 7 mm gepreßt. Als Gegenelektrode dient ein angespitzter Kupferstab von 3 mm Durchmesser (Anregung: Feussnerfunktenerzeuger mit 5500 pF und 0,8 mH). 3. Methode: Nach dem Aufschluß wird die Substanz gemörsert und im Verhältnis 1 : 3 mit Kupferpulver vermisch. Die Pastillen sind hier bei 7 mm Durchmesser nur 2 mm dick. Beim Abfunken wird die gleiche Induktivität wie bei den ersten Verfahren benutzt, während die Kapazität etwa 6200 pF beträgt. Nach einer Vorfunkzeit von 30 sec wird 40 sec lang belichtet. Die Verff. weisen darauf hin, daß bei Tonen ein Kristallwasseranteil von 6—14% möglich ist, der durch seine Unterschiedlichkeit im 3. Verfahren stören kann, wenn man nicht die Probe vor dem Aufschluß im Muffelofen glüht. Beim 3. Verfahren verzichten die Verff. auf die Siliciumbestimmung, die wegen der hohen Siliciumgehalte zu hohe Streuungen hat. Beachtenswert sind die Untersuchungen und die Diskussion über den Einfluß der kristallographischen Struktur der Probe, der bei den beiden letzten Verfahren durch den Aufschluß ausgeschaltet wird, so daß hier Tone und Schamotte nach einer Eichkurve analysiert werden können. Zum Schluß der Arbeit wurden spektrochemische Analysenwerte mit naßchemisch gefundenen verglichen. Die Übereinstimmung ist recht gut. F. ROSENDAHL

Die genauen Bedingungen für eine einwandfreie Analyse von käuflichem Aluminiumsulfat, welches etwa 9,1% Al, 0,35% Fe und < 0,1% Mn, Mg und Ti enthält, mit Oxin, wurden von A. MENDELOWITZ¹ ausgearbeitet. Aluminium und Eisen werden zusammen mit Oxin gefällt und das Eisen dann in einem aliquoten Teil gesondert nach einem üblichen Verfahren oder nach einer von J. E. SISMEY² gegebenen Methode bestimmt. In der Lösung mit annähernd 30 mg Al oxydiert man bei Siedetemperatur das Eisen mit 5 ml 10% iger Salpetersäure, fügt nach dem Abkühlen auf etwa 40°C einen Überschuß von 15,5 ml einer 2% igen Oxinlösung in 1 n Essigsäure hinzu und erwärmt auf 63°C. Unter magnetischem Rühren läßt man bei 60°C 2 n Ammoniumacetatlösung mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min hinzutropfen, bis ein Niederschlag auftritt, und dann weitere 50 ml mit der gleichen Geschwindigkeit. Nach 1 Std filtriert man durch Glasfiliertiegel Nr. 4, wäscht mit insgesamt 250 ml einer 1% igen Ammoniumacetatlösung, trocknet bei 140°C, läßt 30 min im Exsiccator und 10 min auf der Waage stehen und wägt. Die Trocknung wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. – Bei sorgfältiger Beachtung der Vorschrift ist das Verfahren genauer als andere. G. DENK

Zur Bestimmung der Bodenfeuchte wurde von H. BUSCHMANN³ eine V2A-Stahl-Plexiglaselektrode⁴ entwickelt, mit der schnell und einfach Messungen im Laboratorium und im freien Gelände ausgeführt werden können. Zwischen dem Logarithmus des Wassergehaltes im Boden und dem Logarithmus des Widerstandes zwischen den Elektroden besteht eine lineare Beziehung. Sobald diese lineare Beziehung für einen Boden einmal ermittelt ist, läßt sich aus dem Widerstand zwischen den Elektroden der Wassergehalt berechnen. Vergleichsbestimmungen wurden durchgeführt, bei denen die Bodenfeuchte durch Trocknen der Probe im Trockenschrank bei 105°C ermittelt wurde. Die Ergebnisse beider Methoden zeigten befriedigende Übereinstimmung. K. MACHNER

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 14, 235—242 (1956). African Explosives and Chemical Industries, Ltd., P. O. Northrand, Transvaal (Südafrika).

² Bisher nicht veröffentlicht.

³ Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 72, 239—248 (1956). Inst. Kulturtechnik und Grünlandwirtschaft und Techn. Univ. Berlin.

⁴ Hergestellt von der Fa. W. Kauhausen, Berlin-Lichterfelde.

Die Bestimmung der Spurenelemente (Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Mo, V, Cr, Pb, Sn und Ti u. a.) *in Böden, Pflanzen und Düngemitteln* kann im Salzsäureextrakt der Asche durchgeführt werden, wobei Kupfer und Mangan in der Aschenlösung direkt, die anderen Elemente erst nach Anreicherung der Aschenlösung bestimmt werden können. Um die pflanzenverfügbaren Spurenelemente im Boden zu erfassen, verwendet H. SCHÜLLÉ¹ als mildes Extraktionsmittel für 100 g Boden 500 ml Ammoniumacetatlösung unter Einleitung von Kohlendioxyd. Der Extrakt wird dann in einem Gemisch verschiedener komplexbildender Reagentien (Na-Diäthylthiocarbaminat, Oxin, Dithizon) mit Chloroform ausgeschüttelt und angereichert, indem man das Chloroform vertreibt, die organischen Komplexe verascht und die Asche in 1 ml Salzsäure aufnimmt. — Die Messung erfolgt bei Kupfer und Mangan mit den bekannten Farbreaktionen, bei den anderen Elementen im großen Hilger-Quarzspektrographen mit rotierender Eintauchelektrode. W. GRÜTZ

Die Bestimmung von Spuren Bor mit 2 neuen colorimetrischen Reagentien [5-Benzoylamino-6'-chloro-1,1'-bis(anthrachinonyl)amin(I) und 5-p-Toluylsäure-amido-1,1'-bis(anthrachinonyl)amin(II) (La Motte Chemical Products Co., Towson, Baltimore, Md., USA)] *in pflanzlichem Material* (Blättern von Obstbäumen und von Luzerne) beschreiben R. L. GROB und J. H. YOBE². — *Ausführung.* Man gibt etwa 0,1 g Einwaage 1 g Calciumhydroxyd und 2 ml konz. Schwefelsäure in den Kolben einer kleinen Destillationsapparatur mit absteigendem Kühler und setzt die Apparatur zusammen. In der Vorlage befinden sich 1 ml 0,01 n Natronlauge und 25 ml Wasser. Aus einem Tropftrichter werden vorsichtig 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd in den Kolben getropft. Wenn alle organische Substanz zerstört ist, fügt man 100 ml absolutes Methanol zu und destilliert langsam steigend bis auf etwa 90°C, bis keine Flüssigkeit mehr überdestilliert. Nun gibt man in die Vorlage 5 ml 1 n Ammoniak und dampft bei niedriger Temperatur bis zur Trockne. Nach dem Abkühlen des Rückstandes wird 1 ml Reagenslösung (A) (0,2910 g I in 100 ml 96%iger Schwefelsäure) zugegeben und 90 min bei 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 96%iger Schwefelsäure im 10 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und bei 635 m μ in 10 mm-Küvette gegen Schwefelsäure als Blindwert gemessen. Die Eichkurve wird mit Bortestlösung (H₃BO₃ in konz. Schwefelsäure gelöst) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0—5 μ g B/10 ml das LAMBERT-BEERSche Gesetz. Die rote Färbung ist mindestens einen Monat beständig. Die Empfindlichkeit wird mit 1 : 300 000 000, der mittlere Analysenfehler mit 0,6% angegeben. Bei Verwendung von Reagenslösung (B) wird zunächst genau so verfahren. Dann wird 1 ml Reagenslösung (B) (0,0534 g II in 100 ml 96%iger Schwefelsäure gelöst) zugegeben, 180 min bei 130°C erhitzt, nach dem Abkühlen und Auffüllen auf 10 ml mit 96%iger Schwefelsäure bei 720 m μ in 10 mm-Küvetten gegen 96%ige Schwefelsäure als Blindwert gemessen. Die Eichkurve wird mit Bortestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt, reicht von 0—4 μ g B/10 ml und befolgt das LAMBERT-BEERSche Gesetz. Die rote Färbung ist hier mindestens 10 Tage beständig. Die Empfindlichkeit beträgt 1 : 200 000 000. Der mittlere Analysenfehler wird hier mit 1,2% errechnet. — Der Einfluß von Störelementen wurde überprüft. Ni^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}, Ge^{IV}, ferner Nitrate, Nitrite, Perchlorate, Perjodate, Phosphate, Fluoride und Oxalate stören sehr. In diesen Fällen muß das Bor durch die beschriebene Destillationsmethode abgetrennt werden. Al, Ba, Ca, Sr, Co, Cu, K, Mn, Na, Zn, Sb₂O₇⁴⁻ und AsO₄³⁻ können bis 500 μ g/ml anwesend sein. H. POHL,

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 393—400. Landwirtsch.-chem. Bundesvers.-Anst. Wien.

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 14, 253—262 (1956). Univ. Charlottesville, Va.

Zur serienmäßigen Schnellbestimmung der leicht löslichen Bodenphosphate und Phosphorsäureester im Boden bei Anwesenheit niedrigmolekularer (löslicher) Kieselsäure beschreibt C. FERRARI¹ eine Modifikation der Phosphormolybdänblau-methode. Hierbei wird der Boden nicht, wie sonst üblich, mit einem Extraktionsmittel behandelt, sondern das Phosphormolybdänblau in einer Aufschlämmung der Bodenprobe erzeugt. Dadurch wird eine irreversible Entfernung der Phosphat-Ionen aus der Bodenlösung erreicht und verhindert, daß Gleichgewichte zwischen den in Lösung gegangenen Phosphat-Ionen und dem Phosphat des Bodenkörpers entstehen, welche die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stark einschränken können. Zur Reduktion der Phosphormolybdänsäure hat sich das vielverwendete Zinn(II)-chlorid als ungeeignet erwiesen. Es wird Ascorbinsäure verwendet. Wenn die Reduktion bei Zimmertemperatur, pH 4—5, 30 min lang durchgeführt wird, tritt eine Hydrolyse der Phosphorsäureester nicht ein. Durchgeleitetes Kohlendioxyd gewährleistet dabei einen guten Kontakt zwischen der aufgeschlämmten Bodenprobe und der Reagenslösung und schützt die Ascorbinsäure vor dem Sauerstoff der Luft. Nach der Reduktion wird schnell filtriert und nach weiteren 5 min werden 17 ml 8 n Schwefelsäure entsprechend 60 mg MoO₃ zugegeben. Dadurch wird die weitere Bildung von Phosphormolybdänsäure unterbrochen, so daß aus der nun einsetzenden Hydrolyse der Phosphorsäureester keine Phosphormolybdänsäure entstehen kann. Das durch Reduktion der Phosphormolybdänsäure gebildete Phosphorsäuremolybdänblau bleibt dagegen bei der nun folgenden Erhitzung (15—30 min im Wasserbad) bestehen. Sollen die Phosphorsäureester des Bodens mitbestimmt werden, dann kocht man 25 ml des Filtrates mit 6 ml 8 n Schwefelsäure und 0,1—0,2 g Kaliumperchlorat und bestimmt nach Zerstörung der organischen Substanz wie oben die Gesamtposphorsäure. Die Differenz zwischen der Gesamtposphorsäure und der mineralisch vorhandenen Phosphorsäure gestattet die Berechnung des organisch gebundenen Phosphors. Um die Störung der Bestimmung durch Silicomolybdänsäure bzw. Silicomolybdänblau auszuschalten, nutzt der Verf. die verschiedene Beständigkeit der Phosphormolybdänsäure und der Silicomolybdänsäure gegenüber der Oxydation mit Permanganat aus. Er mißt zunächst die Summe von Phosphor- und Silicomolybdänblau, oxydiert diese dann zu den entsprechenden Heteropolysäuren, wobei Phosphormolybdänsäure zerstört wird und Silicomolybdänsäure übrig bleibt. Durch erneute Reduktion mit Ascorbinsäure kann diese angefärbt und gemessen werden. Dadurch kann einerseits die „lösliche Kieselsäure“ im Boden bestimmt, und andererseits durch die Differenz zwischen der ersten und zweiten Extinktion die Menge an Phosphorsäure berechnet werden. W. GRÜTZ

Die Celluloseaktivität in Böden und Düngern bestimmt L. MÁRKUS² mit dem Anthronreagens³. Von den zu diesen Versuchen erforderlichen Cellulosearten bewährte sich Cellophan am besten. Die Untersuchungen ergaben, daß Cellophan in 60%iger Schwefelsäure gelöst und nach 1 Std mit Wasser verdünnt, mittels Anthron photometrisch im Mikromaße genau bestimmt werden kann. Zum Erreichen der größten Farbtiefe werden 2,5 ml der Lösung mit 5 ml 0,2% iger Anthronlösung unter Kühlen vermischt, 5 min im siedenden Wasserbade erwärmt und darauf 15 min im fließenden Wasser abgekühlt. Die Farbe ist beständig und wird im PULF-RICH-Photometer mit dem Filter S 61 gemessen. Die Extinktionswerte liegen von 0,3—33 μ g auf einer Geraden. Die Brauchbarkeit von Cellophan zur Messung des Celluloseabbaus wurde mit dem Darmsaft von Schnecken bei verschiedenen Tem-

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 551—564. Univ. Bologna (Italien).

² Agrokém. és Talajtan 4, 207—216 (1955) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Agrochem. Forsch.-Inst., Budapest.

³ MÁRKUS, L.: Agrokém. és Talajtan 3, 227 (1954).

peraturen und pH-Werten untersucht. Als optimale Bedingungen wurden 28° C und p_H 5,05—5,25 gefunden. Zur Bestimmung der Cellulaseaktivität wurden Cellophanstreifen von 10 mg in Glasgewebe eingenäht und 10 bzw. 20 cm tief im Boden vergraben. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurden die Cellophanstreifen gründlich abgewaschen, gelöst und die verbliebene Cellulosemenge photometrisch bestimmt. Bei der Untersuchung von Bodenproben im Laboratorium wurden je 20 g Boden in Petri-Schalen mit inliegendem Cellophanstreifen im Thermostaten bei 37° C gehalten (zum Teil mit einem Phosphatpuffer von p_H 5,8 befeuchtet) und nach 3, 5, bzw. 9 Tagen die restliche Cellulosemenge bestimmt. Zum Vergleich wurden in weiteren Bodenproben die Bakterien mit Toluol abgetötet und die Bestimmung bei p_H 6,8 durchgeführt. Auf die gleiche Art wurden auch Düngerproben untersucht.

J. PLANK

Flammenspektrometrische Bestimmung von Kalium, Calcium, Magnesium und Natrium in Pflanzenasche; Gesamtstickstoffbestimmung durch Mikrodestillation. In einer umfangreichen Arbeit überprüft E. BOVAY¹ die Beeinflussung der flammenspektrometrischen Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumbestimmung in Pflanzenaschen durch andere Lösungspartner. Die Natrium- und Kaliumemission (589,3 bzw. 766,5 m μ) wird durch Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Cu, P, S, N, Si und Cl bei Spaltbreiten von 0,02 mm in der Sauerstoff-Wasserstoffflamme nicht merklich gestört. Aufgestellte Eichkurven aus reinen NaCl- bzw. KCl-Lösungen können ohne Fehler direkt für die Analyse von Pflanzenaschen übernommen werden. Die Bestimmung des Calciums (554 m μ) und des Magnesiums (383 m μ) dagegen wird durch die übrigen Bestandteile der Pflanzenasche erheblich gestört. Besonders stark ist die Beeinflussung durch Eisen, Aluminium, Mangan, Phosphate, Sulfate und Kieselsäure. Man erhält nur dann reproduzierbare Werte, wenn die Eichreihen mit Puffer-Lösungen und mit Grundlösungen aufgestellt werden, die eine ähnliche Zusammensetzung haben wie die Pflanzenaschen. Die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen anderer Methoden (Gravimetrie, Photometrie) gut überein. Für die *Bestimmung des Gesamtstickstoffs* benutzt der Verf. zum Aufschluß der organischen Substanz den bekannten Katalysator aus Kaliumsulfat, Quecksilberoxyd und Selen. Das Ammoniak wird mit Natronlauge und Natriumthiosulfat übergetrieben. Die Destillation ist in 3 min beendet. Die Phosphorsäure wird photometrisch als Molybdänblau nach CH. ZINZADZE² bestimmt. Für Einzelheiten des umfangreichen Tabellenmaterials muß auf das Original verwiesen werden.

H. SPECKER

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium in pflanzlichem Material veraschen A. M. SMITH und E. S. R. MCCALLUM³ 10 g der Probe bei dunkler Rotglut, nehmen den Rückstand mit Salzsäure auf, filtrieren und geben zum Filtrat einen Überschuß an 10% iger FeCl₃-Lösung, um Phosphat zu entfernen. Die Lösung wird erwärmt und mit Ammoniak und Essigsäure auf einen pH-Wert gebracht, bei dem Methylrot eben rot gefärbt wird. Der Indicator darf wegen der späteren Titration nicht in die Lösung gegeben werden. Nach dem Erhitzen bis zum Siedepunkt wird rasch filtriert (Filtrat A), der Rückstand in 2 n Salzsäure gelöst, wieder wie oben gefällt und filtriert (Filtrat B). Filtrat A wird auf 150 ml eingedampft, mit 1,5 n Ammoniak gegen Methylrot alkalisch gemacht und mit Bromwasser oder Ammoniumperoxydisulfat versetzt, wobei das Mangan als Dioxid ausfällt. Das Filtrat dieser Fällung vereinigt man mit Filtrat B, gibt so viel Säure zu,

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 540—568 (1955). Station fédérale de chimie agricole, Lausanne (Schweiz).

² Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 227 (1935); vgl. diese Z. **106**, 284 (1936).

³ Analyst **81**, 160—163 (1956). College of Agriculture, Edinburgh (Schottland).

daß Methylrot rot ist und verdünnt auf 250 ml. — Zu 20 ml dieser Lösung werden 30 ml Wasser, 3,5 ml Pufferlösung (33,75 g NH_4Cl + 285 ml Ammoniak [D 0,88] in 500 ml; pH 10) und 0,2 g Indicatormischung (0,2 g Solochromschwarz mit 50 g NaCl verrieben) gegeben. Dann wird mit 0,015 n Äthylendiamintetraacetat(ÄDTA)-Lösung bis zum Umschlag von Weinrot nach Blau titriert, wobei Calcium und Magnesium erfaßt werden. — Zur Bestimmung des Calciums allein wird die Lösung mit Natronlauge gekocht und wieder so viel Säure zugegeben, daß Methylrot eben rot ist. Dann werden 7 ml 0,3 n Natronlauge und 0,2 g Indicator (0,2 g Murexid mit 100 g NaCl verrieben) zugegeben und wieder mit ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rosa nach Purpur titriert. — Die Maßlösung wird erhalten durch Auflösen von 8,25 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) in 46 ml 1 n Natronlauge und Verdünnen auf 2,5 l. Die Einstellung erfolgt mit Solochromschwarz als Indicator gegen eine Lösung von 20 ml Calciumchloridlösung (0,42 g CaCO_3 + 20 ml 0,5 n Salzsäure in 500 ml), 30 ml Wasser und 1 ml einer Pufferlösung aus 6,75 g NH_4Cl , 0,062 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,093 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ und 57 ml Ammoniak [D 0,88] 100 in ml gelöst; 17 ml davon werden auf 50 ml verdünnt.

G. DENK

Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Pflanzen. R. G. HEMMINGWAY¹ berichtet über eine Analysenmethode, bei der der störende Einfluß der Phosphat-Anionen dadurch ausgeschaltet wird, daß das Calcium in einem Kationenaustauscher [Amberlite IR-120 (H), 60—120 mesh] vorher abgetrennt wird. Aluminium, Eisen und Kalium üben keinen Einfluß auf die Calciumbestimmung aus, wenn sie in den normalerweise in Pflanzen auftretenden Konzentrationen vorliegen. Natrium und Magnesium verursachen eine Anhebung der Calciumintensität, die jedoch in der Eichung berücksichtigt werden kann. Ein Vergleich der flammenphotometrischen Methode mit der Bestimmung als Calciumoxalat zeigt sehr gute Übereinstimmung. Bei Gehalten zwischen 0,2% und 0,3% Calcium wird eine Standardabweichung von 2,2% relativ angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g pflanzliche Substanz wird bei 500°C verascht, dann gibt man 1 ml konz. Salzsäure zu, dampft ein, löst in heißem Wasser und filtriert. Das Filtrat wird auf 100 ml aufgefüllt; 5 ml dieser Lösung läßt man durch die Kationenaustauschersäule (50 × 7 mm) laufen und wäscht zunächst zweimal mit je 5 ml Wasser nach. Anschließend wird das Calcium mit 5 n Salpetersäure eluiert bis 10 ml Eluat vorliegen. Diese Lösung wird flammenphotometrisch auf Calcium untersucht. Der Verf. benutzt für seine Versuche ein Flammenphotometer der Evans Electroselenium Ltd. Die Eichung erfolgt mit abgestuften Lösungen von Calciumcarbonat, die derselben Behandlung unterworfen werden, wie die Probenlösungen.

F. ROSENDAHL

Rückstände organischer phosphorhaltiger Insecticide in pflanzlichem Material bestimmt I. OTTER² bis zu einem Gehalt von weniger als 0,1 ppm herunter durch Chloroform-Extraktion, Abtrennung der Insecticide von natürlichen chloroformlöslichen Phosphorverbindungen durch Mikrodestillation bei 1 mm Hg und anschließende colorimetrische Phosphorbestimmung nach der Methode von I. BERENBLUM u. E. CHAIN³. Das Mikrodestillat wird hierzu in Chloroform gelöst, mit 5 ml 30 Vol-%iger Schwefelsäure im Kjeldahl-Kolben abgedampft, nach Zusatz von 5 ml 10%iger Ammoniumpersulfatlösung verascht und nach dem Verdünnen mit Wasser wieder bis zum Auftreten von Schwefelsäureschwaden eingedampft. Die Methode ist für die 3 Insecticide Dimefox (Bisdimethylamino-fluorphosphinoxid),

¹ Analyst (London) 81, 164—168 (1956). Univ. Glasgow (Großbrit.).

² Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 125—133. Pest Control Ltd., Chesterford Park Res. Stat. (England).

³ Biochemic. J. 32, 295 (1938); vgl. diese Z. 124, 60 (1942).

Schradan (Octamethyl-pyrophosphorsäuretetramid) und Mipafox [Bis-(monoisopropyl amino)-fluorphosphinoxid] erprobt worden. Bei Dimefox sind folgende Änderungen erforderlich: Vor der Mikrodestillation des Chloroformextraktes werden 0,25 ml Glycerin und 1—2 Tropfen Äthylenglykol zugesetzt, das Mikrodestillat wird mit Wasser gelöst, 10 ml dieser Lösung werden mit 4 ml 1 n Perchlorsäure 30 min bei 25°C digeriert, dann wird zweimal mit dem gleichen Volumen Chloroform extrahiert und der extrahierte wäßrige Rückstand im Kjeldahl-Kolben nach Zusatz von 4 ml n Schwefelsäure wie bei den anderen Phosphorinsecticiden weiterbehandelt.

W. FISCHER

Über die spektrochemische Bestimmung von Bor in Kohle und Graphit berichten C. FELDMAN und J. Y. ELLENBURG¹ in einer sehr ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung. Sie behandeln zunächst die Schwierigkeiten, die dieser Aufgabe dadurch entgegenstehen, daß Bor in dem kohlenstoffhaltigen Material im allgemeinen in der Form des schwer anregbaren Borcarbids vorliegt. Durch Aufnahmen mit bewegter Platte gewinnen sie den zeitlichen Verdampfungsverlauf von Bor einerseits, und von Iridium, Chrom und Gold andererseits. Es ergibt sich, daß Iridium mit Bor hierbei praktisch genau übereinstimmt und deshalb als Bezugsselement besonders geeignet ist. Zur Herstellung von Standardproben werden nun feinst pulverisiertes Iridium und borfreies Kohlepulver vermengt und dieser Mischung abgestufte Mengen Borcarbid hinzugefügt. Die Entladungsstrecke besteht aus zwei Graphitstiften, von denen der obere bis fast zu seinem unteren Ende aufgebohrt wird. Das letzte Stück wird dann mit vier Bohrungen siebartig durchlöchert. Wird nun die pulverförmige Analysensubstanz oder Standardprobe in die obere Elektrode eingefüllt, und diese oben mit einem Korken verschlossen, so rieselt das Pulver durch die Löcher in den Entladungsraum und wird hier angeregt. Die Entladung brennt unter einem Überdruck von 5 cm Wassersäule in einer Atmosphäre von 76% Argon und 24% Sauerstoff in einem geeignet gebauten Entladungsgefäß. Die Anregung erfolgt durch einen Hochspannungsfunken, dessen nicht angegebene Kreisparameter variiert werden. Die Auswertung erfolgt mit dem Analysenlinienpaar B 2497,73/Ir 2543,97 Å oder auch, da sich Iridium als zu teuer erwies, mit Kupfer als Bezugsselement mit dem Linienpaar B 2497,73/Cu 2492,15 Å. Der quantitativ erfaßbare Bereich beträgt 0,25—7 ppm Bor bei einer Standardabweichung von 1,8%.

J. VAN CALKER

Den Borgehalt von Gasruß bestimmte Z. NAGY² spektroskopisch nach der Methode der successiven Zusätze. Der sehr voluminöse Gasruß wurde in einer geschliffenen Stahlpresse verdichtet und bei höchstens 700°C verascht. Je 10 mg der Asche wurden in die schwach befeuchtete 3 mm tiefe Bohrung von borfreien Kupferelektroden gefüllt und mittels Mikropipette 0, 1, 2, 4, 9 µg Bor enthaltende Anteile einer Standardlösung zugegeben. Die Anregung geschah mit Wechselstrombogen von 110 V und 5 A vor dem 15—20 µ breiten Spalt eines Q 24 Spektrographen unter Verwendung eines Dreistufenfilters. Als Analysenpaar dienten die Linien B 2496,8/Cu 2492,12 Å. Mit Hilfe der SEIDL-Transformation konnten im Ruß noch 10⁻⁴, nach Anreicherung durch Veraschen 10⁻⁶ % Bor quantitativ bestimmt werden. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt ungefähr bei der halben Menge. J. PLANK

Zur Bestimmung kleiner Uranmengen in Kohlen macht Cs. [JHELYI³ genaue Angaben. Die Kohlenasche wird mit Schwefelsäure und Flußsäure oder

¹ Analyt. Chemistry 27, 1714—1721 (1955). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

² Magyar Kémiai Folyóirat 61, 351—353 (1955) [Ungarisch]. Akad. Wiss., Debrecen.

³ Magyar Kémiai Folyóirat 61, 437—442 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Physikal. Forsch.-Inst. der Akad. der Wiss., Debrecen.

Schwefelsäure allein aufgeschlossen, der Rückstand in Salzsäure gelöst, eingetrocknet, eine halbe Stunde auf 110—150°C erwärmt und wieder gelöst, worauf man mit carbonatfreiem Ammoniak die Hydroxyde fällt. Der Niederschlag, der das gesamte Uran adsorbiert enthält, wird in Salpetersäure gelöst. Das Uran wird ausgeäthert oder kann auch [nach Zugabe von Eisen(III)-chlorid] mit Ammoniumcarbonat abgetrennt werden. Im letzten Falle erfolgt gleichzeitig die Abtrennung von Uran X_1 . In beiden Fällen erzeugt man schließlich mit Hexacyanoferrat(II) den braunen Uranylkomplex, dessen Farbtiefe im PULFRICH-Photometer gemessen wird. Die colorimetrischen Bestimmungen werden durch Aktivitätsmessungen kontrolliert. Dazu wird der nach Zugabe von Eisen(III)-chlorid mit carbonatfreiem Ammoniak gefällte Niederschlag getrocknet, gegläht und in gleichmäßiger Schicht ausgebreitet. Zur Aktivitätsmessung dient ein Stirnflächenzählrohr. Die Ergebnisse sind befriedigend.

J. PLANK

Bestimmung löslicher und unlöslicher Verharzungsprodukte in Brennstoffen.

H. S. KNIGHT, T. SKEI, S. GROENNINGS und A. C. NIXON¹ beschreiben ein säulenchromatographisches Verfahren, bei welchem 1-Methylnaphthol als bewegliche Phase verwendet wird. Beim Eluieren mit Aceton entwickelt sich eine braune Zone, deren Länge vom Harzgehalt abhängig ist. Die Säule wird mit Silicagel beschickt, das einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 32 Å hat. Die Säule besteht aus drei Abschnitten. Einem verhältnismäßig weiten „Charger“ (innerer Durchmesser 12 mm, Länge 55 ± 5 mm), der sich nach oben trichterförmig erweitert und nach unten zum „Separator“ (innerer Durchmesser 3 mm, Länge 110 ± 5 mm) verjüngt, schließt sich ein 400 ± 10 mm langer „Analysator“ mit einem inneren Durchmesser von $1 \pm 0,02$ mm an. Bei Brennstoffen mit löslichen Gummiharzen werden 0,5 ml der Probe in den „Charger“ eingebracht. (Ist der Harzgehalt niedriger als 30 mg/dl, nimmt man 1 ml) Proben, bei denen der Anteil an Benzol + Toluol unbekannt ist oder unter 10% liegt, werden vorher mit ungefähr der Hälfte ihres Volumens an Benzol verdünnt. Um die Fließgeschwindigkeit zu erhöhen, wird ein Druck von etwa 0,21 kg/cm² angewendet. Sobald die Flüssigkeitsfront die Mitte des „Analysators“ erreicht hat, wird der Druck auf etwa 0,35—0,70 kg/cm² erhöht, bis die ganze Probe vom Silicagel aufgenommen ist. Anschließend werden 10 $\pm$ 0,02 ml gereinigtes 1-Methylnaphthol hinzugefügt. Man füllt den „Charger“ mit Aceton und wendet erneut einen Druck von 0,21 kg/cm² an (bei Benzin 0,14 kg/cm²), bis sich die braune Zone im „Analysator“ gut entwickelt hat. Ihre Länge wird gegen einen weißen Hintergrund gemessen. Sie ist der Abschnitt vom Auftreten einer kräftigen braunen bzw. gelben Färbung bis zu dem Punkt, wo noch ein Farbwechsel wahrzunehmen ist. Man wiederholt die Ablesungen in Abständen von 20—30 mm, bis die Länge der Zone konstant bleibt. Ist die Acetonfront nur noch 80—100 mm vom Säulenende entfernt, sollten keine Ablesungen mehr vorgenommen werden. Gelegentlich verschiebt sich die Harzzone im „Separator“ und erreicht nicht gleichmäßig den „Analysator“. Dann muß nach Zugabe des Acetons der Druck herabgesetzt werden, bis die Zone in den „Analysator“ eintritt. Zur Bestimmung löslicher Verharzungsprodukte in Brennstoffen mit niedrigem Harzgehalt (z. B. Benzin) läßt man 5 ml der Probe über eine chromatographische Säule mit einem inneren Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 150—200 mm laufen (falls erforderlich, wird mit Benzol verdünnt). Man verdrängt die Kohlenwasserstoffe mit Isopropylchlorid und eluiert das Harz mit Aceton in einen kleinen Kolben. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Luftstrom verdampft, der Rückstand wird in Chloroform gelöst. Die erhaltene Lösung wird in der beschriebenen Weise chromatographiert, Benzol wird nicht mehr hinzugefügt. Unlösliche Gummi-

¹ Analyt. Chemistry 28, 8—11 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif.

harze erhält man als Rückstand, wenn man die Probe durch einen Glasfiliertiegel („fine“, Pyrex brand) filtriert und mit n-Hexan auswäscht. Man löst den Rückstand in Chloroform und bestimmt den Harzgehalt wie beschrieben. (Wurden Aceton oder Äthylacetat als Lösungsmittel verwendet, müssen diese verdampft und durch Chloroform ersetzt werden.) Brennstoffe mit sehr niedrigem Harzgehalt sind nur leicht gefärbt und liefern kaum wahrnehmbar braune Zonen. Um die Färbung zu intensivieren, wird beim Chromatographieren Äthylrot zugesetzt. (Man gibt zu 100 g Silicagel 0,10 g Äthylrot und fügt als Lösungsmittel Methanol hinzu. Der Alkohol wird bei Raumtemperatur im Luftstrom verdampft. Bei Beschicken der Säule werden 10 mm des „Separators“ mit angefärbtem Gel gefüllt.) Das 1-Methylnaphthol wird nach dem beschriebenen analytischen Verfahren gereinigt und entfärbt. Es soll bei Blindwertbestimmungen in Gegenwart von Äthylrot braune Zonen nicht über 15 mm Länge geben. Vergleichsanalysen wurden nach der herkömmlichen Methode¹ mit Gasölen, Düsenölen (Typ JP—4) und mit Benzin von sehr unterschiedlichem Harzgehalt durchgeführt und bestätigten im allgemeinen die chromatographischen Ergebnisse. Hemmstoffe, wie Ionol (2,6-Di-ter-butyl-4-methylphenol), Tenamin-1 (N-n-butyl-p-aminophenol) oder UOP-5 (N,N-Di-sek.-butyl-p-phenylen-diamin) in üblichen Konzentrationen (etwa 0,5 kg/25000 l) haben keine Wirkung auf die Länge der braunen Zone. Fraktionen von Gasölen mit engem Siedebereich, hohem Molekulargewicht (220—240) und hohem Gehalt an unlöslichen Verharzungsprodukten, sowie Brennstoffe, die einer Alterung bei über 70° C unterworfen wurden, können nicht einwandfrei bestimmt werden. Der Harzgehalt läßt sich aus der Länge der braunen Zone empirisch errechnen. Es gelten folgende Gleichungen: Für JP—4 Düsenöle: Gummiharz (mg/100 ml) = (L — B) · 0,61/V; für Gasöle: Gummiharz (mg/100 ml) = (L — B) · 0,54/V. (V ist das Volumen der Probe in ml, L ist die Länge der braunen Zone in mm und B ist der Blindwert des 1-Methylnaphthols in mm.)

K. MACHNER

Eine einfache Ramananordnung und ein Verfahren zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen beschreibt P. SZOLCÁNYI². In einem 2 Liter fassenden, außen mit Silberspiegel belegten Glaszylinder stehen in fließendem Wasser eine Quecksilberdampflampe und die mit Luftschicht und Filterflüssigkeit umgebene Küvette. Letztere ist 15 cm lang und faßt 5 ml des Versuchsmaterials. Als Spektrograph dient ein aus einem UM 2-Monochromator umgestaltetes Gerät. Die lineare Dispersität beträgt bei 4500 Å 36 Å/mm, die Spaltbreite 0,07 mm mit 1 mm hoher Diaphragmaöffnung. Gleichzeitig wird mit 0,01 mm Spaltbreite das Eisenspektrum aufgenommen. Zur Aufnahme wird zwecks bequemer Handhabung und geringer Lichtdiffusion Filmmaterial verwendet. Die Belichtungszeit ist 2 Std, bei stark streuendem Material 0,5 Std. Zum Auswerten wird ein aus Komparator und Polarograph zusammengestelltes registrierendes Photometer verwendet. Mit Benützung der Sammlung von RAMAN-Spektren von M. R. FENSKE u. Mitarb.³ konnten in dieser Weise halbquantitative Analysen von Benzinproben ausgeführt werden. Die Vorbereitung der Proben ist ausführlich beschrieben.

J. PLANK

Um Petroleumprodukte in Mengen von 0,8—1 ml zur Analyse destillieren zu können, entwickelten A. R. JAVES, C. LIDDELL und W. H. THOMAS⁴ eine Mikro-

¹ Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia, Pa., „ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants“, D 381-54 T, 1954.

² Magyar Kémiai Folyóirat 62, 7—11 (1956) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Techn. Univ., und Erdöl- und Erdgas-Versuchsinst., Veszprém (Ungarn).

³ Analyt. Chemistry 19, 700 (1947); 22, 1074 (1950); vgl. diese Z. 134, 116 (1951/52).

⁴ Analyt. Chemistry 27, 991—997 (1955). Brit. Petroleum Co. Ltd. Sunbury-on-Thames, Middlesex (England).

apparatur, die es ermöglicht, Siedekurven ohne Fraktionierung aufzunehmen oder mit kleinen Veränderungen der Apparatur auch einzelne Fraktionen aufzufangen. Abb. 1 zeigt den Apparat zur einfachen Destillation, in Abb. 2 sind die Veränderungen für die Fraktionierung gezeigt. — In der Abb. 1 ist *a* das Destilliergefäß, *b* ein Kühler und *c* die Vorlage mit graduierter Skala. 2 Thermometer lassen die Temperatur in und um den Kolben beobachten. In Abb. 2 ist das Gefäß (*a*) abnehmbar, darüber befindet sich eine Nickelgaze-Kolonne (*b*) und *c* zeigt die auswechselbare

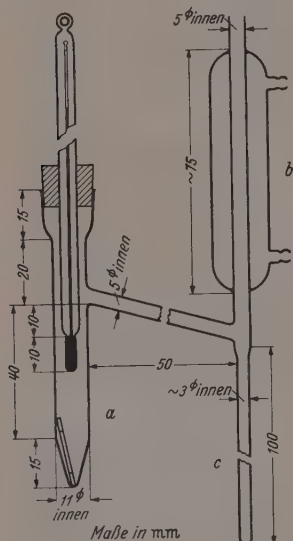


Abb. 1. Mikrodestillationsapparat nach JAVES und Mitarb.

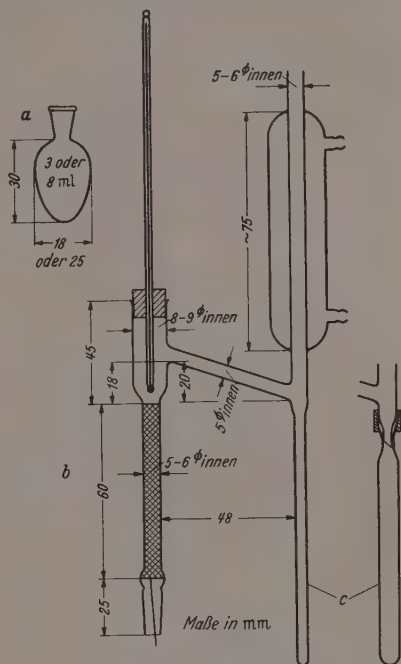


Abb. 2. Mikrofraktionierungsapparat nach JAVES und Mitarb.

Vorlage. Ein weiterer, in der Originalarbeit abgebildeter Apparat ermöglicht fraktionierte Mikrodestillationen im Vakuum. — Zahlreiche Tabellen beweisen, daß die mit der Mikroapparatur in Ansätzen von 0,8—1 ml erhaltenen Werte gut mit denen übereinstimmen, die mit einer Kolonne von 14 Böden aus einigen Litern Öl erhalten wurden.

R. HELMERS

Den Gehalt von Gasolin an gesättigten C_6 – C_8 -Naphthenen bestimmen J. C. S. WOOD, A. SANKIN und C. C. MARTIN¹ aus Dichte (d) und Brechungsindex (n), zumal sich naphthenische und paraffinische K.W. diesbezüglich wesentlich unterscheiden. KURTZ² wies bereits darauf hin, daß der Naphthengehalt eines Gasolins von 1—100% als Gerade abgebildet werden kann, wenn man die Dichte gegen den Ausdruck $n-d/2$ (als refractivity intercept bezeichnet) aufträgt. Später wurden auf

¹ Analyt. Chemistry 28, 526—530 (1956). Sun Oil Co., Norwood, Pa. (USA).

² KURTZ jr., S. S., u. A. L. WARD: J. Franklin Inst. 222, 563 (1936).

dieser Basis versch. Nomogramme entwickelt (vgl. 1). Die Verf. geben nun neue, korrigierte Nomogramme an, da inzwischen die K.W.-Verteilung, die hierfür von Einfluß ist, näher geklärt wurde. Als wesentlich wird der Fixpunkt bei 0% Naphthen (= 100% Paraffin) betrachtet, der vom Verhältnis *n*-/iso-Paraffine abhängt. Den neuen Schaubildern wurde die Verteilung in natürlichen Gasolinen zugrundegelegt; sie sind damit nicht anwendbar bei katalytisch gerackten Gasolinen, die hohe Konz. an 2- und 3fach verzweigten Paraffinen aufweisen. Der Fixpunkt bei 100% Naphthen bleibt unverändert. Die Ergebnisse für Gesamtnaphthene stimmen auf 2% mit den durch UR-Spektren erhaltenen überein.

G. KATNZ

Bestimmung der C₆- und C₇-Naphthene in katalytisch verbesserten Ölen. In einem Übersichtsbericht, der unter Leitung von C. C. MARTIN und S. S. KURTZ, jr.² entstand, werden die Ergebnisse, die 12 Laboratorien bei Bestimmung der naphthenischen K. W. (Cycloparaffine) mit verschiedenen Methoden erhielten, gegenübergestellt. Zur Untersuchung wurde eine Probe Kalifornischen Erdöls (Fraktion 75 bis 105° C) vorgelegt, die zu 85% aus C₆- und C₇-K. W. bestand. Alle Labors trennten zunächst die aromatischen und olefinischen K.W. durch Ausschütteln mit Schwefelsäure + Phosphor(V)-oxyd ab und destillierten das zurückbleibende Gemisch der gesättigten (naphthenischen + paraffinischen) K.W. Einige Labors benützten die *UR-Spektrometrie*. Dabei war eine Auftrennung in Einzelsubstanzen (durch Fraktionierung) erforderlich, da die Auswertung bei Gemischen durch Überlagerung der Spektren sehr erschwert ist. Die erhaltene Aussage ist sehr detailliert, erfordert jedoch bis zu 100 Std Arbeitszeit. Andere Labors benützten die *Massenspektrometrie*. Diese erlaubt hauptsächlich eine Bestimmung der isomeren Verbindungen. Zur Vermeidung von Überschneidungen der spezif. Massenzahlen ist eine Vorfraktionierung in etwa 8 Anteile erforderlich. Einige Labors führten *einfache physikalische Messungen*, wie Bestimmung der Dichte, des Brechungsindex und des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen aus. — Da sich Naphthene und Paraffine in diesen Konstanten wesentlich unterscheiden, kann man an Hand von Schaubildern, die mit Testsubstanzen hergestellt werden, den Gesamtgehalt an Naphthenen angeben. Eine Unterscheidung der 2 Naphthentypen (Cyclohexane und Cyclopentane) ist hierbei nicht möglich. Einige Labors bedienten sich der *katalytischen Dehydrierung*. Cyclohexane werden dabei in die entsprechenden Aromaten, die leichter bestimmbar sind, übergeführt, während Cyclopentane kaum angegriffen werden. Die Ergebnisse, die durch die verschiedenen Methoden gewonnen wurden, stimmen im allgemeinen auf $\pm 1\%$ überein.

G. KATNZ

Über die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen durch Carbamidaddukte (Harnstoffeinschlußverbindungen) stellten M. FREUND und J. BATHORY³ weitere Untersuchungen an. Diese Methode, die von M. F. BENGEN⁴ gefunden und von W. SCHLENK⁵ theoretisch geklärt wurde, beruht auf der Bildung kristalliner Addukte zwischen paraffinischen K. W. und Harnstoff. Dadurch kann man paraff. K. W. aus einem Gemisch (z. B. Erdöldestillat) von cyclischen und aromatischen K. W. abtrennen. Als Regel gilt, daß bei fraktionierter Kristallisation zunächst die *n*-K. W. mit höchstem Molgewicht, dann die niederen *n*-Homologen und schließlich auch verzweigte K. W. in Reaktion treten. Zur Erleichterung der Kristallisation, die

¹ A. S. T. M., Emergency Method ES 45 (1943).

² *Analyt. Chemistry* 28, 490–494 (1956). American Petroleum Institute, Committee on Analytical Research.

³ *Erdöl u. Kohle* 9, 237–241 (1956). Ung. Erdöl- u. Erdgas-Forsch.-Inst., Budapest.

⁴ *D.R.P. Anm. OZ* 123 438 v. 18. 3. 1940.

⁵ *Liebigs Ann. Chem.* 565, 204 (1949); vgl. diese *Z.* 144, 68 (1955).

in Erdölfraktionen oft gehemmt wird, ist es üblich, Lösungsmittel (z. B. Benzin, Methanol) sowie „Aktivatoren“ (z. B. Aceton, Methylisobutylketon) zuzusetzen. Die Verff. zeigen nun, daß sich die Abscheidung der Addukte oft wesentlich durch Zugabe eines möglichst feinkörnigen Harnstoffpräparats sowie durch größere Aktivator-mengen beschleunigen läßt. Weiter wurde gefunden, daß man durch geeignete Wahl des Aktivators und des Lösungsmittels die Menge und Zusammensetzung des Addukts einerseits, sowie die des zurückbleibenden Restöles andererseits, beeinflussen kann. Beispielsweise sei die Abscheidung von Ceresin aus Petrolatum erwähnt: es bewährt sich je Teil Petrolatum eine Zugabe von 1 T. Harnstoff (fest), 2 T. Benzol und 1 T. Aceton. Weiter bringen die Verff. ausführliche Vorschriften zur Anwendung der Trennmethode auf industriellem Gebiet, wo sich z. B. durch Abtrennung paraff. K. W. die Qualität des zurückbleibenden Produkts verbessern läßt (Beispiele: Motorenbenzin, Traktorenpetroleum, Gasöl; Transformatorenöl). Eine Gegenüberstellung der Ausbeuten beim Adduktverfahren und bei der bisher meist üblichen Solventextraktion zeigt bei ersterer Methode bis zu 24% bessere Ausbeuten.

G. KAINZ

Zur Bestimmung von Spuren von Benzol und Toluol nebeneinander, z. B. in Luft, messen W. HANCOCK und E. Q. LAWS¹ die nach deren Nitrierung und darauffolgenden Umsetzung mit einem Keton und Alkali nach J. V. JANOVSKY² entstehenden farbigen Produkte bei verschiedenen Wellenlängen: Bei Anwendung bestimmter Nitrierbedingungen erhält man neben einem Minimum an Verlusten aus Benzol fast ausschließlich m-Dinitrobenzol(I) und aus Toluol 2,4,6-Trinitrotoluol(II). Von den Reaktionsprodukten dieser Verbindungen mit Butanon und Kalilauge besitzt im sichtbaren Gebiet das aus I entstandene nur ein Absorptionsmaximum, und zwar bei 565 m μ , das aus II an derselben Stelle ein schwächeres und dazu noch ein stärkeres Maximum bei 462 m μ . Bei 565 m μ hat 2,4,6-Trinitrotoluol nur 33% der Absorption von m-Dinitrobenzol, während dieses bei 462 m μ nur 10% der Absorption des Trinitrotoluols besitzt. Aus Messungen bei 462 und 565 m μ kann man rechnerisch die Anteile an Benzol und Toluol ermitteln. — *Ausführung.* Man absorbiert Benzol und Toluol bei Zimmertemperatur in 10 ml Nitriersäure (Gemisch von 1 Vol Salpetersäure, D. 1,42, und 20 Vol konz. Schwefelsäure), erhitzt 2 Std auf 105°C, kühlt ab, verdünnt mit 100 ml Wasser, extrahiert die Nitroverbindungen zweimal mit je 50 ml peroxyd- und aldehydfreiem Äther, entsäuert die Ätherextrakte nacheinander mit denselben 30 ml 2%iger Natronlauge, wäscht die Ätherschichten mit je 30 ml gesättigter Kochsalzlösung und destilliert aus den vereinigten Ätherlösungen nach dem Hinzufügen von 0,5 ml flüssigem Paraffin den Äther ab. Zu dem Rückstand gibt man 10 ml durch Destillation gereinigtes Butanon und 1 ml 40%ige Kalilauge und schüttelt 15 min auf einer Schüttelmaschine. Nachdem man in eine 1 cm-Küvette einige Tropfen 40%ige Kalilauge gegeben hat, füllt man sie mit der Butanonlösung und mißt spätestens 5 min nach Beendigung des Schüttelns ihre Absorption bei 462 und 565 m μ . Daneben löst man reines m-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrotoluol zu je 0,2 mg/ml in konz. Salpetersäure, verdünnt von jeder Lösung 5 ml mit konz. Schwefelsäure auf 100 ml (Konz. = 100 μ g/ml), vermischt abgestufte Mengen davon mit je 10 ml Nitriersäure und fährt wie oben beschrieben fort. Man kann dann die 1 μ g von jeder Verbindung entsprechende Absorption bei 462 und 565 m μ berechnen und damit die Messungen an Benzol-Toluol-Gemischen unbekannter Zusammensetzung auswerten. Die 1 μ g Substanz äquivalenten Absorptionen sind je nach der Qualität des Butanons etwas verschieden und müssen deshalb mit jeder neuen Butanonlieferung besonders ermittelt werden.

F. NEUMANN

¹ Analyst (London) 81, 37—41 (1956). Government Laboratory, London, W.C.2.

² Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2158 (1886).

Ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen gründen R. B. JACOBS, L. G. LEWIS und F. J. PIEHL¹ in Anlehnung an V. N. SMITH und J. W. OTVOS² auf die Tatsache, daß Wasserstoff verglichen mit anderen Elementen ein besonders großes Absorptionsvermögen für β -Strahlen besitzt. Es wird also die Absorption der von einem ⁹⁰Sr-Präparat ausgehenden β -Strahlen durch die zu untersuchende Verbindung mit Hilfe einer Ionisationskammer gemessen. Gegen diese Kammer wird eine zweite geschaltet, die über einen konstanten Absorber von der gleichen Quelle bestrahlt wird. Das dazwischen liegende Amperemeter wird durch Einschieben eines Keiles in den ersten Strahlengang auf 0 einreguliert, so daß die Stellung des Keiles als Maß der Absorption benutzt wird. Nach einmaliger Eichung ist es möglich, in 10–20 min durch ungelernete Kräfte eine Bestimmung durchführen zu lassen. Der mittlere Fehler der Bestimmungen beträgt 0,03% Wasserstoff und erhöht sich bei der Analyse von binären oder ternären Systemen auf 0,032%. Bei der Analyse von 17 Ölen wurde im Vergleich zu der normalen H-Bestimmung durch Verbrennung eine Standardabweichung von 0,066% H festgestellt. Die Methode ist relativ unempfindlich gegen Verunreinigungen, so wird durch 3,4% N, 1,7% O, 0,4% S, 0,4% Cl, 0,2% Br oder 0,06% Pb die Standardabweichung jeweils nur auf das dreifache vergrößert. Korrektion ist möglich. Einzelheiten der Methode und Beleganalysen können dem Original entnommen werden.

H. MÜNZEL

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Petroleumdestillaten, die der Cracking oder Reformierung unterworfen werden sollen, beschreiben R. W. KING und W. B. M. FAULCONER³ eine Verbesserung des Verfahrens von J. HOLOWCHAK, G. E. C. WEAR und E. L. BALDESCHWIELER⁴, bei welchem der Stickstoff durch katalytische Hydrierung in Ammoniak übergeführt wird. KING und FAULCONER verwenden ein vertikal stehendes Katalysatorrohr, über dem sich getrennt das mit einer Nickelgazerolle gefüllte Pyrolyserohr befindet. 1–3 g der zu untersuchenden Proben, deren Siedepunkt nicht höher sein soll als 230°C, werden in dem Pyrolyserohr bei 900–950°C im Wasserstoffstrom zerlegt. Die Nickelgazerolle dient dazu, die gebildete Kohle zurückzuhalten und dadurch zu verhindern, daß der Hydrierkatalysator durch die Kohle inaktiviert wird. Als Hydrierkatalysator dient der Nickelmagnesiumkatalysator von HOLOWCHAK u. Mitarb.⁴, der auf 350–360°C erhitzt wird. Das gebildete Ammoniak wird in 1 ml 0,02 n Salzsäure aufgefangen. Nach beendetem Versuch fügt man 1 ml NESSLER-Reagens zu, füllt mit NH₃-freiem Wasser auf 50 ml auf und photometriert 5 min nach Reagenszusatz bei 400 m μ . Die Eichkurve wird mit NH₄Cl-Lösungen aufgestellt. 1–20 ppm Stickstoff können mit einem Analysenfehler von wenigen Zehntel ppm (= μ g/ml) bestimmt werden. Der Apparat ist im Original abgebildet, das Verfahren sehr ausführlich beschrieben.

K. BRODERSEN

Zur Bestimmung von Kohlenoxysulfid in raffinierten Petroleumgasen empfehlen F. J. O'HARA, W. M. KEELY und H. W. FLEMING⁵ eine Modifikation des Verfahrens von R. E. SNYDER und R. O. CLARK⁶, das auf der Bildung von Piperidin-oxythiocarbaminat beruht. An Stelle der von SNYDER und CLARK benutzten alkoholischen Piperidinlösung wird eine wäßrige Piperidinlösung als *Absorptions-*

¹ Analyt. Chemistry 28, 324–327 (1956). Standard Oil Co (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

² Analyt. Chemistry 26, 359 (1954); vgl. diese Z. 146, 435 (1955).

³ Analyt. Chemistry 28, 255–258 (1956). Sun Oil Co., Norwood, Pa. (USA).

⁴ Analyt. Chemistry 24, 1754 (1952); vgl. diese Z. 141, 75 (1954).

⁵ Analyt. Chemistry 28, 466–470 (1956). The Girdler Co., Louisville, Ky. (USA).

⁶ Analyt. Chemistry 27, 1167 (1955); vgl. diese Z. 152, 389 (1956).

flüssigkeit benutzt. Der entstehende Komplex ist hinreichend wasserlöslich. Die Färbung (Absorptionsmaximum bei $230\text{ m}\mu$) ist praktisch bis 18 Std konstant. Störungen durch Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan werden beseitigt, indem man das Gas vor der Analyse durch eine mit einer Mischung von 1 Vol l n Na_2CO_3 -Lösung und 7 Vol 10%iger CdCl_2 -Lösung beschickte Waschflasche leitet. Eine zweite, mit 30%iger Natronlauge gefüllte Waschflasche entfernt störende saure Gase (CO_2 , SO_2 usw.). Die ebenfalls störenden Stoffe Schwefelkohlenstoff, Thiophen und 1,3-Butadien sind in wäßriger Piperidinlösung schwer löslich. Zur Korrektur der Störung dient der unten angegebene Blindwert. Der Analysenfehler der COS-Bestimmung liegt bei $\pm 10\%$. — *Ausführung.* Von einer Gasprobenahme-Apparatur (siehe Original), durch die das Petroleumraffineriegas mit 25 l/Std streicht, wird mit einem geeichten, evakuierten 5 l-Rundkolben Gas entnommen. Mit Hilfe einer 100 ml-Spezialpipette werden 0,043%ige Piperidinlösung (1 ml Piperidin/2 l H_2O , $\text{pH } 11,2 \pm 0,2$; über N_2 -Atm. aufbewahrt) in den Rundkolben durch geringen Überdruck eingebracht und 80 min mechanisch geschüttelt. Ein Teil des Extraktes wird nun in eine 10 mm-Quarzküvette abgelassen und gegen frische Piperidinlösung bei 230 mm gemessen. Die restliche Lösung aus dem Rundkolben wird abgelassen, der Kolben wird mit je 100 ml frischer Reagenslösung ausgespült. Dann drückt man erneut 100 ml Reagenslösung hinein und schüttelt nochmals 80 min. Die Extraktion wird ebenfalls gemessen und als Blindwert betrachtet. Die Probenahme-Apparatur muß sorgfältig von Säurespuren freigehalten werden, weil sonst das Kohlenoxysulfid leicht hydrolysiert. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\mu\text{g COS/ml} = \frac{25600 (G_1 - G_2)}{V},$$

wobei G_1 die Anzahl mg COS/100 ml der ersten Extraktion, G_2 die der zweiten darstellen, V ist das Volumen bei 20°C und 760 mm. — Die Eichkurve wird durch Zugabe definierter Mengen Kohlenstoffoxysulfid zu Propylen bzw. Wasserstoff als inerten Gasen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Sie reicht von 0–50 $\mu\text{g COS/ml}$.

H. POHL

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Röntgenstrahlen-Absorption verwenden B. H. ECCLESTON und M. L. WHISMAN¹ einen Philips-Röntgenstrahlenspektrographen, bestehend aus einer Stromquelle mit einer Leistung von 60 KV und 50 Milliamp., einer Fluoreszenzanalysiervorrichtung und einem GEIGER-Zähler sowie einer Wolfram-Röntgenröhre. Die Verff. bestimmen die Absorption monochromatischer Röntgenstrahlung durch den fraglichen Kohlenwasserstoff, verglichen mit einer Standardprobe. Die Proben sind in einem Aluminiumrohr, welches an beiden Enden Schraubenkappen mit weitgehend durchlässigen Berylliumfenstern trägt, versehen. Die monochromatische Strahlung wurde mit Hilfe von Palladium ($K_\alpha = 0,587\text{ \AA}$) erzielt. Hier ist die Vorbedingung erfüllt, daß der Massenabsorptionskoeffizient von Kohlenstoff mit dem von Wasserstoff identisch ist, so daß Abweichungen allein dem Schwefel zugeschrieben werden können. Der benutzte Monochromator enthielt als Analysator einen Lithiumfluoridkristall mit einem Goniometerwinkel von $2\theta = 16,60^\circ$. Eine Eichkurve wurde durch Vergleich von Cetan mit 6 Standardschwefellösungen erhalten. Die Ergebnisse einer Reihe von Schwefelanalysen, die mit der Bombenmethode (ASTM D 129–52) verglichen wurden, ergaben eine Standardabweichung von 0,038% gegenüber 0,089% bei den Resultaten der Bombenmethode. Das Verfahren ist zerstörungsfrei und auch in Serie rasch (20 min je Probe) ausführbar. Verunreinigungen stören nur wenig.

J. EISENBRAND

¹ Analyst. Chemistry 28, 545–548 (1956). Bur. of Mines, Bartlesville, Okla. (USA).

Bei der Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in Gummi erlaubt nach Arbeiten von B. B. BAUMINGER¹ die Verwendung eines Katalysatorgemisches von Vanadiumpentoxid und Zinkoxid eine vollständige Erfassung nicht nur des organisch, sondern auch des anorganisch gebundenen Schwefels, da die bei der Verbrennung etwa entstandenen Alkali- und Erdalkalisulfate unter den Verbrennungsbedingungen quantitativ unter Bildung von Schwefeloxiden zersetzt werden. Das in der Vorlage gebildete Sulfat wird nach dem Verfahren von R. BELCHER, A. J. NUTTEN und W. I. STEPHEN² mit 4-Amino-4'-chlordiphenylhydrochlorid als Fällungsreagens maßanalytisch bestimmt. Abweichend von der Originalvorschrift benutzt der Verf. nicht Wasser sondern eine gesättigte Lösung des Aminsulfates als Waschlöslichkeit für den Niederschlag. Dadurch werden durch Löslichkeit bedingte Verluste vermieden. Die Analysenergebnisse weichen um weniger als -1° von den Sollwerten ab. — *Verfahren.* 10–15 mg der Probe werden mit 1 g Katalysator (4 Teile V_2O_5 – 1 Teil ZnO) gemischt und im Quarzrohr (41–42 cm lang, 16 mm lichte Weite) bei 1000°C nach einer früher³ vom Verf. beschriebenen Arbeitsweise verbrannt. Der Aufschluß ist nach 30 min quantitativ. Nach Fällung des entstandenen Sulfats in der Vorlage mit 4-Amino-4'-chlordiphenylhydrochlorid wird filtriert, mit einer gesättigten Lösung des Sulfats gewaschen und schließlich mit Alkali titriert.
HILDEGARD PLUSKAL

Die Bestimmung von Formaldehyd in Catgut, kann nach D. H. S. FORBES, J. HUNTER und P. LAWRIE⁴ durch Mikrodifffusion oder durch Destillation erfolgen. Zunächst muß das Analysenmaterial auf einen einheitlichen Feuchtigkeitsgehalt gebracht werden, was durch genügend langes Einbringen der Proben in Luft geschieht, die durch eine gesättigte Natriumbromidlösung geleitet wurde, wodurch sie einen konstanten Gehalt von 58° relativer Feuchtigkeit erhält. Die Wägung der Probe erfolgt in dicht geschlossenen Behältern, die gefundenen HCHO-Werte werden auf diesen Feuchtigkeitsgehalt umgerechnet. — Zur HCHO-Bestimmung bringt man 0,1–0,2 g Catgut, zusammen mit 1 ml 4 n Schwefelsäure in die innere Kammer eines CONWAY-Mikrodifffusionsapparates. Die Außenkammer beschickt man mit 2 ml einer Lösung von 0,2 g Chromotropsäure in 80 ml reiner konzentrierter Schwefelsäure und 20 ml Wasser. Nach Abdichtung des Difflusorverschlusses mit Vaseline erwärmt man den Apparat 2,5 Std auf 110°C . Nach dem Abkühlen wäscht man das Chromotropreagens in ein 25 ml-Meßkößchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und colorimetriert in einer 1 cm-Zelle mit einem Spekker-Absorptionsmeter unter Vorschaltung eines LIFORD „spectrum yellow 606“-Filters. Für die Ermittlung von HCHO durch Destillation bringt man die Catgutprobe sowie 1 ml verdünnter Schwefelsäure in den 10 ml-Kolben eines im Original skizzierten Mikrodifffusionsapparates, beschickt die Vorlage mit 5 ml Chromotropsäurereagens und erhitzt im schwachen Luftstrom auf 140°C . Nach 45 min ist die Destillation beendet; man erwärmt die in der Vorlage befindliche Chromotropsäurelösung 100 min auf 110°C , füllt auf 25 ml auf und mißt wie oben angegeben. Die Eichkurve (Gerade) wird unter den gleichen Bedingungen mit Formaldehyd von bekanntem Gehalt aufgestellt. Reagentienblindwerte sind stets zu bestimmen. Der Standardfehler beträgt etwa 2 μg .
K. SÖLLNER

¹ Analyst (London) 81, 12–15 (1956). Dunlop Res. Centre, Birmingham 24 (England).

² J. chem. Soc. (London) 1953, 1334; Mikrochim. Acta (Wien) 1953, 51; vgl. diese Z. 142, 74 (1954); 143, 132 (1954).

³ BAUMINGER, B. B.: Kautschuk u. Gummi 2, WT 31 (1955).

⁴ Chem. and Ind. 1956, 129–131. Ethicon Suture Labs. Ltd., Edinburgh.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Cellulosegehaltes von Viscose (Cellulosexanthogenatlösung) haben T. TAKEUCHI und E. NAKAMURA¹ ausgearbeitet. Danach flockt man die Cellulose durch Hinzufügen von Ammoniumchlorid und Salzsäure aus, trennt sie durch Zentrifugieren ab, nimmt sie in konz. Schwefelsäure auf und oxydiert sie in bekannter Weise² durch Kochen mit überschüssigem Kaliumdichromat zu Kohlendioxyd und Wasser. Den Dichromatüberschuß titriert man mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung unter Benutzung von Diphenylamin-sulfonsäure (Bariumsalz) als Indicator zurück. 1 g Kaliumdichromat oxydiert 0,1375 g Cellulose. Eine Bestimmung dauert nur etwa 1 Std. F. NEUMANN

Den Härungsgrad von wärmehärtbaren Epoxyharzen kann man an der Abnahme der reaktionsfähigen Epoxygruppen und an der zunehmenden Vernetzung erkennen. H. DANNENBERG und W. R. HARP jr.³ messen die restlichen Epoxygruppen entweder infrarotspektroskopisch oder chemisch durch ihr Säurebindungsvermögen, den Vernetzungsgrad durch den Deformationswiderstand des Harzes bei höherer Temperatur oder durch die Quellung im Dampf organischer Flüssigkeiten. Die Arbeitsweise wird erläutert an Kondensationspolymeren aus Epichlorhydrin und Bisphenol A mit organischen Aminen als Härungsmittel. — *Infrarotspektroskopische Bestimmung des Epoxyrestgehaltes.* Der C₂O-Ring besitzt ein Absorptionsmaximum bei 10,92 μ , welches verschwindet, wenn sich der Ring bei der Härung öffnet. Zur Untersuchung pulvert man die Harze fein, mischt sie mit Kaliumbromid und preßt daraus in bekannter Weise Scheibchen. Berechnungsgrundlage ist der chemisch ermittelte Epoxygehalt von ungehärteten Standardproben. — *Chemische Epoxybestimmung.* Um die Reaktionsfähigkeit des unlöslichen Harzes zu erhöhen, mahlt man es zuerst trocken in einer Kugelmühle, bis es durch ein 20 mesh-Sieb hindurch geht, suspendiert es in absol. Alkohol (um elektrische Aufladung zu verhindern) und mahlt in einer Schwingmühle weiter, sammelt den durch ein 325 mesh-Sieb gehenden Anteil auf Filtrierpapier, läßt das Pulver bei 65° C im Vakuum trocknen und verfährt weiter nach G. KING⁴, indem man eine Einwaage 15 min mit Salzsäure in Dioxan reagieren läßt und danach den Salzsäureüberschuß zurücktitriert. Die spektroskopische und die chemische Methode ergeben leidlich gut übereinstimmende Werte. — *Bestimmung des Vernetzungsgrades. Deformationswiderstand (Erweichungstemperatur).* Einen mit einem Gewicht beschwerten Stahldorn läßt man bei stufenweise steigender Temperatur auf eine 1 mm dicke Harzscheibe drücken und mißt jedesmal die Eindringtiefe. Je mehr das Harz gehärtet war, um so höher liegt die Temperatur, bei welcher der Eindringwiderstand plötzlich stark abnimmt (Kurvenknickpunkt). (Abbildung der benutzten Apparatur im Original). — *Quellung in organischen Flüssigkeitsdämpfen.* Beim Eintauchen in flüssige organische Quellungsmittel wurden keine brauchbaren Ergebnisse erhalten, weil die Proben sich aufspalteten oder zerbröckelten. Dagegen war die Gewichtszunahme durch Adsorption von Lösungsmitteldämpfen als Meßgröße geeignet. 0,5 g feingemahlene Harz (bei 25° C und 50% rel. Feuchtigkeit konditioniert) läßt man in einem evakuierten Exsiccator bei 25° C über einer Mischung von 1,2-Dichloräthan und Hexadecan (Molverhältnis 95:5) stehen, wägt und läßt noch einmal 24 Std im Exsiccator stehen, um sich vom Erreichen der Sättigung zu überzeugen.

¹ Jap. Analyst 4, 555—557 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yamanashi-Univ. (Japan).

² Vgl. PORREIK, G.: Papierfabrikant 26, 120 (1928).

³ Analyt. Chemistry 28, 86—90 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

⁴ Nature (London) 164, 706 (1949).

Die Ergebnisse sind auf Bruchteile von 1% reproduzierbar. Die Deformationsmethode und die Quellungsmethode liefern annähernd parallel laufende Ergebnisse.

F. NEUMANN

Zur Bestimmung von Phenol in Methylmethacrylat teilen T. TAKEUCHI, M. FURUSAWA und Y. TAKAYAMA¹ zwei Methoden mit verschiedenem Anwendungsbereich mit. I. Phenolkonzentration über 1%. Man erhitzt die Einwaage mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin 5 min auf 100° C, wobei das Phenol zu Phenylacetat verestert wird. Danach wird der Essigsäureanhydridüberschuß durch Versetzen mit Wasser zu Essigsäure hydrolysiert. Diese und die bei der Veresterung aus der anderen Hälfte des Essigsäureanhydrids entstandene Essigsäure titriert man mit 0,3 n Natronlauge gegen einen Kresolrot-Thymolblau-Mischindikator. Auf gleiche Weise führt man eine Blindbestimmung mit dem Acetylierungsreagens durch. Die Differenz im Natronlaugenverbrauch entspricht dem Phenolgehalt. — II. Phenolkonzentration 0,001—1%. Man löst die Einwaage in 10 ml Wasser, fügt 0,5 ml einer Lösung von diazotiertem p-Nitranilin, ferner 0,3 ml Pyridin hinzu, läßt 15—30 min bei 0° C oder 8—20 min bei 10° C stehen, gibt 2 ml 2,5 n Natronlauge dazu, verdünnt auf 25 ml und mißt nach 10 min langem Stehen die Absorption bei 460 m μ . Daneben führt man eine Blindbestimmung durch. Das Reagens bereitet man täglich frisch, indem man 1 g p-Nitranilin in 1 Liter 0,5 n Schwefelsäure löst und mit soviel 0,3% iger Natriumnitritlösung versetzt, bis die Lösung farblos wird.

F. NEUMANN

Das restliche Monomere in Polymethylmethacrylat ermittelt Y. TAKAYAMA² für Betriebszwecke auf die folgende schnelle Weise: Man löst die Probe in Eisessig, fügt Wasser hinzu und destilliert. Das Destillat enthält neben Wasser und Essigsäure das monomere Methylmethacrylat, welches man durch Messung der Absorption bei 250 und 260 m μ bestimmt. Die Essigsäure im Destillat titriert man mit Natronlauge und korrigiert danach das Ergebnis der spektrophotometrischen Messung um den von der Essigsäure herrührenden Anteil der Absorption. — Die untersuchte Probe darf selbstverständlich keine weiteren flüchtigen Substanzen mit UV-Absorption enthalten.

F. NEUMANN

Die Bestimmung von Methylolgruppen in Phenolharzen nach der Methode von R. W. MARTIN³, bei welcher die Methylolgruppen mit Phenol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure unter Abspaltung von Wasser reagieren, dessen Volumen nach dem Abdestillieren mit Benzol gemessen wird, haben G. A. STENMARK und F. T. WEISS⁴ dadurch verbessert, daß sie das Wasser mit KARL-FISCHER-Lösung titrieren. Man kommt dann mit viel kleineren Einwaagen aus und spart Zeit. Allerdings sind nebenher der Feuchtigkeits- und der Carbonylgruppengehalt (z. B. Formaldehyd) des Harzes und der Wassergehalt der Reagentien mit der FISCHER-Lösung zu ermitteln und zu berücksichtigen. Als Katalysator wird statt der p-Toluolsulfonsäure das wirksamere Bortrifluorid (als Phenolkomplex) und als Lösungsmittel an Stelle von Benzol das weniger flüchtige Xylol verwendet. — *Ausführung*. In einen trockenen 100 ml-Meßkolben füllt man 25 ml Phenol-Bortrifluorid-Reagens (100 ml Xylol + 10 ml 26% igen BF₃-Phenolkomplex + 200 g Phenol), löst darin eine 6—9 Millimol Methylol (+ Feuchtigkeit) enthaltende Harzeinwaage und erwärmt

¹ Jap. Analyst 4, 568—571 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yamanashi-Univ. und Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Japan).

² Jap. Analyst 4, 634—636 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo und Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Japan).

³ Analyt. Chemistry 23, 883 (1951); vgl. diese Z. 136, 220 (1952).

⁴ Analyt. Chemistry 28, 260—262 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif.

3 Std auf 60° C. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml wasserfreie Äthylenglykol-Pyridin-Mischung (4:1) hinzu und titriert mit KARL-FISCHER-Lösung bis zum orange-roten Endpunkt. Daneben führt man eine Blindbestimmung mit den Reagentien sowie eine Wasserbestimmung und eine Carbonylgruppenbestimmung mit dem Phenolphar aus, letztere z. B. nach J. MITCHELL jr., D. M. SMITH und W. M. D. BRYANT¹.

F. NEUMANN

Über den papierchromatographischen Nachweis von Polyamidfasern im Gemisch mit tierischer Wolle berichten H. H. BÜHLER und H. ZAHN². Sie wenden dazu eine schon früher von H. ZAHN³ beschriebene Arbeitsweise an, welche in einer Hydrolyse von etwa 100 mg Fasergemisch mit 6 n Salzsäure (24 Std, 105° C) und zweidimensionaler Chromatographie, zuerst mit sekundärem Butanol-Ameisensäure-Wasser (75 : 15 : 10), dann mit Phenol-Wasser (80 : 20) und Sichtbarmachen der Flecken mit Ninhydrin besteht. Nach zweistündigem Trocknen bei Zimmertemperatur muß man die Chromatogramme noch 5—10 min auf 80—100° C erhitzen, damit die Bausteine der synthetischen Fasern kräftig genug gefärbt werden. — Bei der Säurehydrolyse werden Rilsanfasern nur unvollständig gespalten, die Hydrolyseprodukte der Polyaminoundecansäure sind schlecht wasserlöslich, weshalb der Nachweis solcher Fasern weniger empfindlich ist als der von Nylon und Perlon. Während in Fasermischungen unter den angegebenen Bedingungen bereits 2% Nylon und Perlon erkennbar sind, liegt die Erfassbarkeitsgrenze der Wolle bei etwa 5% und die von Rilsan bei 10%. — Da die R_f -Werte von unvermeidlichen Schwankungen der Versuchsbedingungen und der Papierbeschaffenheit abhängen, identifiziert man die Flecke am sichersten mittels bekannter Vergleichssubstanzen, welche bei Mischgespinnsten mit Tierwolle durch deren Aminosäuren Asparaginsäure, Cystin, Glutaminsäure, Glycin und Leucin von selbst mitgeliefert werden.

F. NEUMANN

Den Silicongehalt von Geweben, welche mit Siliconölen (Mono- und Dimethylsilicon) wasserabstoßend gemacht wurden und in denen die Silicone durch Hitze-polymerisation unlöslich geworden sind, ermittelt man nach G. M. PETTY⁴ dadurch, daß man das Gewebe mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure naß verbrennt (bei trockener Veraschung entstehen Verluste durch Verflüchtigung von Silicon) und die aus den Siliconen gebildete Kieselsäure gravimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Man erhitzt 5—10 g Gewebe in einem Becherglas mit 30 ml konz. Schwefelsäure und 35 ml konz. Salpetersäure in kleinen Anteilen, fügt nach 20 min bis 2 Std 1—5 ml 60%ige Perchlorsäure hinzu, läßt, wenn die Lösung durchscheinend geworden ist, wieder Salpetersäure (5—10 ml) folgen und wechselt solange mit Perchlorsäure und Salpetersäure ab, bis die Lösung wasserhell ist. Man kocht dann auf 20—25 ml ein, verdünnt nach dem Abkühlen vorsichtig mit 100 bis 150 ml Wasser, fügt 1—2 ml konz. Salzsäure hinzu, kocht auf, filtriert die Kieselsäure ab, verascht das Filter in einem Platintiegel, wägt den SiO_2 -Rückstand, vertreibt ihn in bekannter Weise mit Flußsäure und Schwefelsäure und wägt wieder: $\text{SiO}_2 \cdot 1,00 = \text{Monomethylsilicon}$, $\text{SiO}_2 \cdot 1,23 = \text{Dimethylsilicon}$. F. NEUMANN

Zur Bestimmung kleiner Mengen Ortho-Trikresylphosphat in technischem Trikresylphosphat (TKP) besitzen nach Untersuchungen von M. FEUERSENGER⁵ die bisher empfohlenen chemischen Methoden nicht die notwendige Empfindlichkeit,

¹ J. Amer. chem. Soc. **63**, 573 (1941).² Melliand Textilber. **36**, 980—981 (1955). Univ. Heidelberg.³ Melliand Textilber. **35**, 162 (1954).⁴ Analyt. Chemistry **28**, 250—251 (1956). Arcansas Co., Inc., Newark, N. J. (USA).⁵ Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **52**, 68—70 (1956). Bundesgesundheitsamt Berlin.

da sie im günstigsten Falle 5% der Orthokomponente zu erfassen gestatten¹, während es mit Rücksicht auf die Giftwirkung der Verbindung wünschenswert erscheint, noch Ortho-Gehalte unter 3% quantitativ zu bestimmen. Verfasser glaubt, daß es mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie gelingen dürfte, dieses Ziel zu erreichen. Die charakteristischen Schlüsselbanden liegen für o-TKP bei einer Wellenlänge von 13,15 μ , für m-TKP bei 12,85 μ und für p-TKP bei 12,20 μ . Genaue Prüfungen des Verfahrens konnten allerdings nicht ausgeführt werden, da es nicht gelang, reine Testsubstanzen zu beschaffen. Nach den durchgeführten ungefähren Messungen enthielten die angeblich „orthofreien“ Handelspräparate von reinem Meta-TKP und Para-TKP über 3% des Ortho-Isomeren.

H. MEYER

Die Bestimmung von Triphosphat in technischem Natriumtriphosphat und in Reinigungsmitteln gründet H. J. WEISER jr.² auf die Fällung mit einem Überschuß an Tris-(äthylendiamin)-kobalt(III)-Ion, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, und die photometrische Messung des Reagensüberschusses. Pyrophosphat hat die Tendenz mitzufallen, die Fehler werden aber durch Verwendung einer entsprechend hergestellten Eichkurve ausgeschaltet. In Mischungen mit anderen Phosphaten (außer größeren Mengen Phosphatglas, die stören) beträgt der Analysenfehler 0,8% absolut. In technischem Triphosphat und in Reinigungsmitteln sind die Resultate auf 0,5% absolut reproduzierbar. — *Ausführung. Aufstellung der Eichkurve.* Man bereitet in 100 ml-Meßkolben Lösungsgemische, die 50—25 ml $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (2,2637 g je 100 ml), 0—25 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung (0,7000 g/100 ml) und 0,105 g Na_2SO_4 enthalten. In 2 weitere 100 ml-Meßkolben für die Blindbestimmungen kommen je 50 ml Wasser und 0,105 g Na_2SO_4 . Nach Zugabe von 4 Tropfen 0,1%iger p-Nitrophenol-Lösung wird der Inhalt jedes Kolbens mit 0,5 n Salzsäure bis zur Entfärbung des Indicators und anschließend mit 10 ml Pufferlösung pH 3,6 versetzt (52,6 ml Eisessig + 6,16 g wasserfreies Natriumacetat in 500 ml). Die Pufferblindlösung wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Sie dient dazu, um das Spektrophotometer bei 455 m μ auf die Absorption Null einzustellen. Die Reagensblindlösung wird mit 10 ml Reagenslösung (10 g frisch getrocknetes $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ in Wasser zu 250 ml gelöst) versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die übrigen Kolben werden im Wasserbad auf 40°C erhitzt und in eine Schüttelmaschine gebracht. Nach Zugabe einiger Impfkristalle von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fügt man je 10 ml Reagenslösung in etwa 1 ml-Anteilen zu. Zwischen je zwei Zusätzen wird jeweils 1 min (nach der 4. Zugabe 15 min) geschüttelt. Nach dem Wiedererhitzen auf 40°C schüttelt man nochmals 15 min, kühlt dann, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert durch einen trockenen Glasfildertiegel und photometriert im Filtrat (dessen erste Anteile verworfen werden) bei 455 m μ gegen die Reagensblindlösung. Die Eichkurve (Extinktion gegen Gramm $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) ist leicht gekrümmt. — *Analyse von Proben.* Von technischem Triphosphat löst man $3,500 \pm 0,001$ g in Wasser zu 500 ml. Von Reinigungsmitteln rührt man ebenfalls 3,500 g mit Wasser zu einer Suspension an, setzt tropfenweise 25 ml, dann rascher weitere 375 ml Äthanol unter gutem Rühren zu, filtriert durch einen Glasfildertiegel, wäscht unter gründlichem Durchmischen mit 100 ml Äthanol und löst schließlich den Niederschlag in 100—150 ml Wasser vom Filter. Die Lösung wird nach Zugabe von Filterschleim mit 0,5 n Salzsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein versetzt, auf 200 ml aufgefüllt und durch ein trockenes Papierfilter filtriert. — *Bestimmung des Gesamtphosphatgehaltes.* Man hydrolysiert 25 ml der Triphosphat- bzw. 20 ml der Reinigungsmittellösung und titriert mit 0,1 n Natron-

¹ Das empfindliche Verfahren von H. STOLTENBERG [diese Z. 146, 181 (1955)], wurde dem Verff. erst nach Abschluß seiner Arbeit bekannt.

² Analyt. Chemistry 28, 477—481 (1956). Proctor & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (USA).

lange zu zwei Endpunkten¹. — *Bestimmung von Triphosphat*. Man verdünnt einen Anteil der Probelösung, der $0,20 \pm 0,02$ g Gesamt- P_2O_5 enthält, auf 50 ml, versetzt, wenn es sich um handelsübliches Triphosphat handelt, mit 0,105 g Na_2SO_4 und verfährt weiter wie bei der Aufstellung der Eichkurve. Wenn kein Niederschlag entsteht, so kann dies auf zu kleinen Triphosphatgehalt oder auf Anwesenheit von Phosphatglas zurückzuführen sein. Man erhält in diesen Fällen richtige Werte, wenn man nur die Hälfte der Probenmenge verwendet, aber 0,2237 g $Na_5P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$ sowie 0,0525 g Na_2SO_4 zuzügt. Der störende Einfluß großer Mengen Phosphatglas ist jedoch auf diese Art nicht zu beseitigen. — Von weiteren Phosphaten können in den Probelösungen bestimmt werden *Orthophosphat* nach J. B. MARTIN und D. M. DOTY², *Trimetaphosphat* nach L. T. JONES³, *Pyrophosphat* aus der Differenz.

W. DEWALD

Die Bestimmung von freien und gebundenen Fettsäuren in Trockenreinigungsmitteln beschreiben S. C. MITCHELL und E. J. DAVIES⁴ am Beispiel der Bestimmung von Ölsäure und Kaliumoleat in Testbenzin. Freie Ölsäure wird mit Kaliumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein, Kaliumoleat mit Perchlorsäure gegen Thymolblau titriert. Die Gegenwart anderer Lösungsmittel wie Alkohole und Cellosolve ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. — *Reagentien*. 0,1 n Kaliumhydroxydlösung (8 g KOH werden in 20 ml Wasser, 60 ml Äthylenglykol, 520 ml Isopropanol und 400 ml Testbenzin gelöst). Die genaue Normalität wird durch Titration von Benzoesäure gegen Phenolphthalein ermittelt. 0,3—0,7 g Benzoesäure werden mit 5 ml einer gegen Phenolphthalein neutralisierten Mischung von Äthylenglykol und Isopropanol (1:1) versetzt. Man titriert die zunächst zweiphasige Lösung und setzt in Endpunktsnähe gegebenenfalls neutralisiertes Isopropanol bis zur Mischbarkeit zu. 0,1 n Perchlorsäure: 16 g 60%ige Perchlorsäure werden in einer Mischung von 600 ml Isopropanol und 400 ml Testbenzin gelöst. Die Titerstellung erfolgt mit Hilfe der 0,1 n Kaliumhydroxydlösung gegen Thymolblau. — *Analyse*. Entsprechende Anteile der Probe werden mit ungefähr der zweifachen Menge an neutralisiertem Isopropanol versetzt. Eine Probe wird unter Zugabe von Thymolblau (0,1%ig in Alkohol) mit 0,1 n Perchlorsäure auf Rot, die andere mit 0,1 n Kaliumhydroxydlösung auf den Phenolphthaleinendpunkt titriert. Die beiden Titrationen können auch nacheinander in derselben Probe durchgeführt werden. Die Perchlorsäure-Titration von Kaliumoleat ergibt das theoretische, die Titration von Ölsäure mit Kaliumhydroxydlösung ein zu niedriges Äquivalentgewicht. Die dadurch um etwa 1,5% (relativ) zu hoch ausfallenden Resultate werden bei Proben bekannter Zusammensetzung durch Verwendung von Ölsäure als Titersubstanz vermieden.

K. GASSNER

Zum Nachweis von Spuren Quecksilber in Futtermitteln, die aus gebeiztem Getreide stammen, berichten A. BOLLMANN und R. BASSLER⁵ über die *Aluminiumdraht- und die Dithizonmethode*. Versuche an gebeiztem Getreide und Mischfuttermitteln zeigen, daß die Amalgamierungsmethode für diese Zwecke nicht ausreichend ist. Die empfindlichere Dithizonmethode kann bei geeigneter Arbeitsweise zur Untersuchung von gebeiztem Getreide herangezogen werden. Für Mischfuttermittel ist auch diese Methode zu unempfindlich. — *Amalgamierungsverfahren*.

¹ ANDREWS, J. T. R.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 192 (1954).

² Anal. Chemistry **21**, 965 (1949); vgl. diese Z. **134**, 148 (1951/52).

³ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 536 (1942); vgl. auch W. DEWALD und H. SCHMIDT, diese Z. **137**, 178 (1952/53).

⁴ Analyst (London) **81**, 121—122 (1956). Dyers and Cleaners Res. Organis., Leeds.

⁵ Landwirtsch. Forsch. **9**, 45—50 (1956). Staatsinst. f. Angew. Botanik, Hamburg.

2 g Saatgut werden mit 2 ml einer Mischung aus gleichen Teilen 25%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und 5%iger Kalilauge versetzt. a) In Anlehnung an TORNOW läßt man diese Mischung 2 min auf einen Aluminiumdraht einwirken. b) In Anlehnung an LEPPER erhitzt man dabei zum Sieden, läßt 15 min stehen, spült den Draht mit Wasser und Aceton und läßt an der Luft liegen. Bei Gegenwart von Quecksilber tritt in beiden Fällen Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als deutlich sichtbare Ausblühung ein. — *Dithizonmethode.* 10 mg Dithizon werden unter Schütteln (1—2 Std) in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, filtriert und das Filtrat im Scheidetrichter mit 0,12%igem Ammoniak ausgeschüttelt. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird verworfen. Die wäßrige Schicht unterschichtet man mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff, säuert schwach an und schüttelt aus. Die grüne Tetrachlorkohlenstoffphase wird gewaschen und filtriert und ist dann im Dunkeln und unter Luftabschluß einige Wochen haltbar. Zum Nachweis des Quecksilbers wird 1 ml dieser Lösung mit 10 ml 2,5%iger Salzsäure im Reagensglas 2 min geschüttelt, wobei keine Farbänderung eintreten darf. Dann fügt man 1—1,5 g Substanz hinzu und schüttelt wieder 2 min, bei geringen Hg-Mengen 4—5 min. Die Anwesenheit von Hg gibt sich durch Gelbfärbung der Dithizonlösung zu erkennen. HILDEGARD PLUSKAL

Über die Bestimmungsmethoden für Vitamin A in Handelsfuttermitteln äußern sich J. BRÜGGEMANN und J. TIEWS¹ kritisch. Die gelegentlich erhobene Forderung, die Vitamin A-Aktivität dieser Handelsmischungen im biologischen Versuch zu testen, halten sie für praktisch undurchführbar. Beim Wachstumstest müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein, damit eine zuverlässige Gehaltsbestimmung erfolgen kann. Aber selbst dann ist die erreichbare Genauigkeit nicht größer als die mit physikalisch-chemischen Verfahren erzielbare. Auch über die Kontrolle des Vitamin A-Blutspiegels von Versuchstieren ist ein verlässlicher Schluß auf die verabreichte Menge an Vitamin A nicht zu führen. Beim Leberspeicherungstest liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Aber auch hier muß wie bei den anderen biologischen Verfahren die Resorptionsgröße des Vitaminpräparates bekannt sein. Zudem eignet sich dieses Verfahren nur zur Vitamin A-Bestimmung in Vitamin A-Konzentraten. Wenn der Resorptionsumfang und die Resorptionsgeschwindigkeit der im Handel befindlichen für die Vitaminierung von Futtermitteln in Frage kommenden Vitamin A-Konzentrate bekannt ist, was im Leberspeicherungstest ermittelt werden kann, dann wird die Vitamin A-Bestimmung in solchen vitaminisierten Futtermitteln mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden für ausreichend gehalten. L. ACKER

Die Bestimmung der Vitamin B_{12} -Aktivität in Futtermitteln mit *Lactobacillus leichmannii* und *Ochromonas malhamensis* wurde von D. H. SHRIMPTON² vorgenommen, um zu prüfen, ob mit diesen mikrobiologischen Methoden die Vitamin B_{12} -Aktivität für Hühner bei solchen Futtermitteln vorausgesagt werden kann. Das Vorgehen bei der mikrobiologischen Methode wird im einzelnen sehr eingehend beschrieben. Die Messung des Wachstums erfolgt durch Trübungsmessung. Als Vergleichssubstanz dient das Präparat Cytamen 50 (Glaxo Laboratories Ltd.). Die Standardkurven für beide Mikroorganismen waren im untersuchten Bereich linear und über das Jahr hin gut reproduzierbar. In den untersuchten Futtermitteln (Heringsmehl, Weißfischmehl, Walfleischmehl, Fleisch- und Knochenmehl und Magermilchpulver) lagen die mit *O. malhamensis* gefundenen Werte erheblich niedriger als die mit *L. leichmannii* erhaltenen mit Ausnahme des Heringsmehls, wo ähnliche

¹ Vitamine u. Hormone 7, 1—9 (1956). Univ. München.

² Analyst (London) 81, 94—99 (1956). Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeenshire (Schottland).

Werte ermittelt wurden. Da von DENTON u. Mitarb.¹ beobachtet worden war, daß zwischen der B_{12} -Aktivität derartiger Futtermittel für Hühner und derjenigen für *L. leichmannii* eine gute Korrelation besteht, und daß im Falle von Abweichungen die Aktivität mit *L. leichmannii* immer niedriger gefunden wurde, ist eine zuverlässige Vorhersage der B_{12} -Aktivität für Hühner in Futtermitteln nur mit Hilfe von *L. leichmannii*, nicht aber mit *O. malhamensis* möglich.

L. ACKER

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Ultrarotspektroskopie in der pharmazeutischen Analyse. In einem Einführungsvortrag werden die analytischen Möglichkeiten der UR-Spektroskopie auf dem Gebiet der pharmazeutischen Chemie von T. CÄNBÄCK² erläutert. Zur Identifizierung einzelner Substanzen und zur qualitativen Analyse werden Beispiele gebracht, an denen die Leistungsfähigkeit besonders unter Benutzung der Differentialmethode und gegebenenfalls nach vorheriger Anreicherung beschrieben wird, die Nachweisgrenze wird im Mittel zu 1 Mol-% angegeben. UR-Spektren von *Flavaspidin-Säure*, *2,4-Diamino-5-phenylthiazolhydrochlorid*, *2-Amino-4-hydroxy-5-phenylthiazol* und α,α' -*Dacyanostilben* werden gezeigt, verschiedene Methoden quantitativer Analysen besprochen. Insbesondere scheint dem Verf. zur Bestimmung von Spuren die fraktionierte Kristallisation trotz ihrer Beschränkung auf bestimmte Gemischkomponenten ausbaufähig zu sein.

H. SPECKER

Über Anwendungen der Papierchromatographie und Papierelektrophorese zur Untersuchung von Arzneimitteln pflanzlichen Ursprungs berichtet R. PARIS³. Nach kurzen Angaben über die Grundlagen der Methoden und Anführung einiger technischer Einzelheiten teilt der Verf. die günstigen Ergebnisse mit, die er bei der Untersuchung verschiedener Kategorien von pflanzlichen Arzneimitteln erhalten hat. Dies gilt z. B. für die Untersuchung der Anthracenderivate aus Pflanzen (Aloe, Sennes, Rhabarber usw.) für tanninhaltige Pflanzen [Blutwurzel (Tornentille), Weiderich, Ampfer], ferner für Drogen, deren aktives Prinzip wenig bekannt oder schwer festzustellen ist (Hagedorn, Passionsblume, Birke, Cypresse, Ölbaum usw.). In vielen von diesen Fällen wäre es auf anderem Wege nur sehr schwer oder gar nicht möglich, die Stoffe zu identifizieren.

A. KURTENACKER

Anwendung der quantitativen oscillographischen Analyse in der Pharmazie. R. KALVODA⁴ erläutert⁵ die zur Bestimmung der Depolarisatoren in Betracht kommenden Methoden, nämlich die Messung der Einschnitttiefe auf den Kurven $dV/dt = f(V)$ und eine Titrationsmethode. Bei der letzten erzeugt man auf dem Leuchtschirm zwei Kurven der angegebenen Funktion, eine für die zu analysierende Lösung, die andere für die Standardlösung. Diese wird mit der Lösung des Depolarisators von bekanntem Gehalt solange titriert, bis die Kurven zur Deckung kommen⁵. Das erste Verfahren ist für Lösungen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ m bis ungefähr $3 \cdot 10^{-3}$ m anwendbar. Bei höheren Konzentrationen

¹ DENTON, C. A., R. J. LILLIE und J. R. SIZEMORE: Proc. 10th World's Poultry Congress (Edinburgh).

² J. Pharmacy Pharmacol. 8, 225—231 (1956). Apotekens kontrollaboratorium, Stockholm (Schweden).

³ J. Pharmac. Belgique N. S., 11, 9—12 (1956). Fac. de Pharmacie, Paris.

⁴ Českoslov. Farmac. 4, 501—504 (1955). [Tschechisch]. Akad. Wiss. Prag.

⁵ KALVODA, R., und J. MACKŮ: Chem. Listy 48, 378 (1954); vgl. diese Z. 143, 283 (1954).

vergrößert sich der Einschnitt nicht mehr. Die Stärke des polarisierenden Stromes, die Tropfengröße und Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers der Elektrode müssen bei der Analyse und der Aufstellung der Eichkurven sorgfältig gleichgehalten werden. Das Verfahren eignet sich besonders für serienmäßige Kontrollanalysen, bei denen es darauf ankommt festzustellen, ob in einer Probe der zulässige Gehalt an Verunreinigungen überschritten ist oder nicht. Man stellt dann die horizontale Achse auf dem Leuchtschirm so ein, daß der Einschnitt sie beim maximal zulässigen Gehalt an Verunreinigungen gerade berührt. Die Analysenfehler betragen bei beiden Methoden etwa 3%. Als Anwendungsbeispiel wird die *Bestimmung des elementaren Schwefels* beschrieben¹. Als Lösungsmittel eignen sich mit Natriumacetat gesättigter Eisessig oder ein Gemisch gleicher Teile Chloroform und Methanol, das 15% Lithiumchlorid enthält. In dem ersten Lösungsmittel ist der Schwefel charakterisiert durch einen kathodischen Einschnitt auf der oscillographischen Kurve bei $-0,45$ V und einen anodischen Einschnitt bei $-0,35$ V. In dem 2. Lösungsmittel zeigen sich zwei kathodische Einschnitte bei $-0,46$ und $-0,81$ V und zwei anodische Einschnitte bei $-0,55$ V und $-0,65$ V. An der tropfenden Quecksilberelektrode ergeben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff dieselben Einschnitte wie der elementare Schwefel, an der fließenden Quecksilberelektrode treten die Einschnitte von CS_2 nicht auf. Das oscillographische Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Schwefels in Methanol, Äthanol, Chloroform, Benzin, Benzol, Xylol sowie in verschiedenen Arzneimitteln (Captosulfol, Sulfothion usw.). In Chloroform-Methanol als Lösungsmittel ist die Bestimmung des Schwefels neben $5 \cdot 10^{-3}$ m Äthylcrotylbarbitursäure, $3 \cdot 10^{-3}$ m Thioacetamid oder $5 \cdot 10^{-3}$ m Thioglykolsäureamid (TA) (in Eisessig neben $5 \cdot 10^{-2}$ m TA) möglich. Weiter kann der elementare Schwefel neben Cystin, Cystein, Diäthylthiocarbaminat, Thioharnstoff u. dgl. nachgewiesen werden. Die Standardlösungen müssen stets die Begleitstoffe in gleicher Menge enthalten wie die zu untersuchenden Lösungen. A. KURTENACKER

Die Wasserbestimmung in Drogen nach der Methode von K. FISCHER ist von G. J. MULDER und J. A. C. VAN PINXTEREN² studiert worden. Die Trockenschränkmethode bietet bei zahlreichen Drogen Fehlermöglichkeiten, da bei den Trockentemperaturen auch andere Stoffe als Wasser flüchtig sind, andererseits aber auch Substanzen vorkommen können, die bei diesen Bedingungen mit Sauerstoff reagieren. Das K. FISCHER-Verfahren bietet hier Vorzüge, besonders in der Ausführung als elektrometrische „Deadstop“-Methode, die wegen der Schwierigkeit der genauen Erkennung des Endpunktes der Titration in gefärbten Drogen empfohlen wird. Die K. FISCHER-Titration wird in der von J. MITCHELL jr., W. M. D. BRYANT und D. M. SMITH³ angegebenen Form ausgeführt, die Deadstop-Methode nach G. WERNIMONT und F. J. HOPKINSON⁴. — Bei dickflüssigen Extrakten wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen: 0,500 g des Extraktes werden mit 5 g ausgeglühtem Sand und mit 20 ml wasserfreiem Methanol in einen Meßkolben von 25 ml Inhalt übergespült. Nach halbstündigem Schütteln wird mit dem gleichen Lösungsmittel auf 25 ml aufgefüllt, von der überstehenden Flüssigkeit werden 5 ml abpipettiert und nach K. FISCHER titriert. Die bei verschiedenen Drogen erhaltenen Werte werden den nach anderen Trocknungsmethoden gewonnenen gegenübergestellt. Nach K. FISCHER werden im allgemeinen höhere Wassergehalte gefunden.

L. ACKER

¹ Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet sich auch bei R. KALVODA, Chem. Listy 49, 1631—1639 (1955) [Tschechisch].

² Pharmac. Weekbl. 91, 33—44 (1956) [Holländisch]. Rijksuniv. Utrecht.

³ J. Amer. chem. Soc. 61, 2407 (1939).

⁴ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 15, 272 (1943).

Ein Verfahren zur Bestimmung des Estergehalts von Salpetrig- und Salpetersäureestern wurde von J. BÜCHI und R. ALTHER¹ ausgearbeitet. Bei den meisten Analysenmethoden wird der Ester und der schon verseifte Anteil zusammen erfaßt. Da aber nur der Ester, nicht das Nitrat-Ion, gefäßerweiternd wirkt, ist eine Gehaltsbestimmung des Esters für die Wirksamkeit des Präparats von Bedeutung. Eine Trennung gelingt durch Ausschütteln mit Chloroform, wobei der Ester in die organische Phase geht. Durch Extraktion mit Alkohol werden der Salpetersäureester und die freie Säure aus der Probe herausgelöst, während die störenden Eiweißverbindungen im Rückstand bleiben. Mit der Methode wurden *Nitroglycerin*-, *Erythroltetranitrat*-, *Pentaerythroltetranitrat*- und *Mannithexanitratzubereitungen* mit gutem Erfolg untersucht. — *Ausführung*. Die ungefähr 1%ige alkoholische Lösung mit etwa 50 mg des Esters versetzt man mit der 3fachen Menge Wasser, löst 20% NaCl darin auf und schüttelt 3mal mit je 10 ml Chloroform aus. In den vereinigten Extrakten verreibt man das Chloroform durch einen Luftstrom, nimmt mit wenig Alkohol auf und reduziert nach Zugabe von 50 ml Wasser und 5 ml konz. Natronlauge mit 0,5 g DEVARDAScher Legierung. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung destilliert man etwa 40 ml in 10 ml 0,1 n Salzsäure und titriert mit 0,05 n Natronlauge zurück. Ein Blindwert muß bestimmt werden. — Die wäßrige Lösung erhitzt man nach Abtrennung der Chloroformauszüge zum Sieden, läßt erkalten, reduziert und destilliert, wie oben beschrieben. Das Destillat verdünnt man in einem 100 ml-Meßkolben auf 80 ml, gibt 5 ml NESSLERS Reagens hinzu, füllt zur Marke auf und mißt nach 30 min den Ammoniakgehalt photometrisch. — Bei den Chloroform-extrakten einiger Präparate muß zur Vermeidung des Schäumens bei der Destillation $MgSO_4$ zugegeben werden.

G. DENK

Zur Sulfatbestimmung in Heilmitteln schlägt J. S. FABER² das komplexometrische Verfahren vor. Man säuert die 40–80 mg SO_4^{2-} enthaltende Sulfatlösung (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Atropinsulfat) an, versetzt mit einer bekannten Menge $BaCl_2$ -Lösung, filtriert und titriert den Bariumüberschuß nach Zusatz von Magnesiumkomplexonate bei pH 9,5 mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)-Lösung zurück (Eriochromschwarz als Indicator). Enthält die Sulfatlösung Metalle, die mit ÄDTA Chelate bilden ($MgSO_4$, $ZnSO_4$), so titriert man zunächst die Metalle mit ÄDTA-Lösung und säuert dann erst zur Sulfatfällung an.

A. KURTENACKER

Zur Bestimmung einiger pharmazeutisch benützter Aldehyde und Ketone empfehlen A. BERKA und J. ZÝKA³ die Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung und Rücktitration des Hydrazinüberschusses mit Chloramin T-lösung. Als Anwendungsbeispiele werden beschrieben die *Bestimmung von Formaldehyd*, die durch Äthanol, Methanol und bis zu fünfzigfachem Überschuß an Ameisensäure nicht gestört wird, ferner die *Bestimmung von Carvon in Oleum Carvi* und die *Bestimmung von Benzaldehyd in Benzaldehydcyanhydrin* (Bittermandelwasser, *Aqua amygdalarum*). — *Ausführung*. Man löst 1–10 mg des zu analysierenden Stoffes in 96%igem Weingeist, setzt 5–10 ml 0,01 m 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n Salzsäure zu, filtriert nach 12 Std, wäscht dreimal mit je 5 ml 2 n Salzsäure und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser und 1 g Kaliumbromid. Dann wird die Titration mit 0,01 m Chloramin T-lösung unter potentiometrischer Kontrolle durchgeführt (Pt- und Kalomelektrode). Ein Blindversuch wird parallel durchgeführt. Das Inflexionspotential befindet sich etwa bei 500 mV. 1 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin verbraucht 2 Mole Chloramin T. — Bei der Bestimmung

¹ Pharm. Acta Helvetiae **31**, 121–139 (1956). Pharm. Inst. ETH Zürich.² Pharm. Weekbl. **89**, 705 (1954); durch Chem. Zbl. **1955**, 2024.³ Českoslov. Farmac. **5**, 30–32 (1956) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag.

von Formaldehyd in Anwesenheit von Ameisensäure erfolgt die Potentialeinstellung langsam (3 min). Bei Bestimmung des Benzaldehydgehaltes in Bittermandelwasser wird der Benzaldehyd zunächst durch Ammoniakzusatz freigemacht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure verfährt man weiter wie angegeben. Z. STEJSKAL

Bestimmung von Cineol in ätherischen Ölen und pharmazeutischen Präparaten. A. L. MONTES¹ überprüft einige in der Literatur empfohlene Bestimmungsmethoden. — Bei der Bestimmung von Cineol nach COCKING², die auf der Bildung einer Additionsverbindung mit o-Kresol beruht, ergeben sich falsche Resultate, wenn bei kleinen Cineolanteilen große Beträge anderer, oxydierter Bestandteile vorhanden sind. In diesen Fällen wäre es notwendig, das Cineol durch charakteristische Verbindungen zu identifizieren. — Die Methode nach E. W. MARTIN und J. W. HARRISON³, die auf der Messung der Intensität der mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in schwefelsaurem Medium erhaltenen Färbung bei 555 m μ beruht, ist wegen der vielen Störungsmöglichkeiten (Alkohole, Aldehyde, Störung bei Anis- und Pfefferminzöl) nicht zu empfehlen. — Die Abtrennung des Cineols durch Fällen mit Resorein, von verschiedenen Autoren empfohlen, erwies sich als gut und schnell, wenn mit dem 3–4fachen Volumen einer 50%igen Resoreinlösung gearbeitet wurde. Die Resorein-Cineol-Additionsverbindung kristallisiert in der wäßrigen Phase aus. Die Ergebnisse stimmen bei hohen Cineolgehalten mit denen nach COCKING überein. — Die Bestimmung nach W. P. H. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW⁴, die auf der Fällung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) oder -(III) in salzsaurer Lösung beruht, ist bei Konzentrationen über 5%, besonders bei 10% gut. Sie kann zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. IRMGARD PFITZER

Acetylmethionin (Hepsan Knoll) wird von J. BEDNÁŘ⁵ indirekt nach der Hydrolyse mit 20%iger NaOH-Lösung als Methionin bestimmt. Man erwärmt 1 ml Präparat mit 1 ml 20%iger Natronlauge unter ständigem Ersatz des verdampfenden Wassers 6 Std auf dem Wasserbade und bestimmt dann das freigemachte Methionin photometrisch mit Natrium- β -naphthochinonsulfonat. Hepsan Knoll enthält neben Acetylmethionin auch Cholin. Dem Blindversuch ist die gleiche Menge Cholin zuzusetzen. Z. STEJSKAL

Digitalis-Glykoside. Die Bestimmung der neu entdeckten Glykoside von *Digitalis purpurea* erörtern F. H. L. VAN OS und D. H. E. TATTJE⁶. Die von ihnen ausgearbeitete Methode⁷ beruht auf der Annahme, daß in diesem Grundstoff keine wesentlichen Mengen anderer Glykoside vorkommen als die von A. STOLL und W. KREIS⁸ beschriebenen. Inzwischen sind nun aber weitere Glykoside aufgefunden worden, von denen in quantitativer Hinsicht Strospeid und Digipurpurin am wichtigsten sind. Strospeid, das aus Gitoxigenin und Digitalose zusammengesetzt ist, wird bei der chemischen Bestimmung mit Pikrinsäure oder 3,5-Dinitrobenzoesäure als Gitoxin gefunden. Bei der Reaktion nach KELLER-KILIANI reagiert es dagegen nicht. Bei der Glykosidbestimmung mit dem Reagens von BALJET (alkalische Lösung von

¹ An. Asoc. quim. argent. **42**, 223–228 (1954). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires (Argentinien).

² British Pharmacopoeia **1948**, 766.

³ J. Amer. pharmac. Assoc. **39**, 677 (1950); vgl. diese Z. **134**, 306 (1951/52).

⁴ Pharmac. Weekbl. **64**, 189 (1927).

⁵ Českoslov. Farmac. **5**, 37 (1956) [Tschechisch]. St.-Anst. Arzneim.-Kontr., Prag.

⁶ Pharmac. Weekbl. **90**, 901–906 (1955) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Groningen (Holland).

⁷ TATTJE, D. H. E., u. F. H. L. VAN OS: Pharmac. Weekbl. **88**, 237 (1953).

⁸ Helv. chim. Acta **16**, 1049, 1390 (1933).

Natriumpikrat) spielt Digipurpurin praktisch keine Rolle. Bei Bestimmungen, die auf dem Gehalt an Digitalose beruhen, wird dieses Glykosid, das keine Herzwirksamkeit besitzt, als Digitoxin und Gitoxin in Rechnung gestellt. Die von den Verff. früher angegebene Berechnungsweise für die Mengen an Aglykon in dieser Droge ist durch die neuen Erkenntnisse hinfällig geworden. L. ACKER

Zur Untersuchung der jahreszeitlichen Schwankungen des Glykosidgehaltes von Digitalisblättern verwendet D. H. E. TATTJE¹ Abänderungen von früher ausgearbeiteten Methoden. Die Glykoside werden zunächst nach D. H. E. TATTJE und F. H. L. VAN OS² aus dem Untersuchungsmaterial isoliert und nach Reinigung mit Natriumphosphat und Bleiacetat mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels folgt eine Hydrolyse mit Salzsäure, nochmaliges Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des Lösungsmittels. In einem Teil des Rückstandes wird mit Hilfe der BALJET-Reaktion die Gesamtmenge der Aglykone bestimmt, in einem anderen Teil erfolgt die Gitoxigeninbestimmung nach D. H. E. TATTJE³. Eine weitere Bestimmung betrifft den an Digitoxose gebundenen Aglykongehalt⁴. Die Verfahren werden ausführlich beschrieben. A. KURTENACKER

In einem Beitrag zur chemischen Ermittlung des Wirkungswertes von Fingerhutblättern (Folia Digitalis) bringt J. RICHTER⁵ eine Entgegnung zu der gleichnamigen Veröffentlichung von C. WOLFGRAHM und F. WEISS⁶. K. WAGNER

Zum Nachweis von Nicotin in kleinsten Tabakmengen verwenden P. LUIS und J. B. NIEDERL⁷ die Reaktion von P. LUIS⁸ in Verbindung mit der Capillartechnik von EMICH. — Nicotinnachweis. Man füllt in eine Capillarpipette (Abb. 1a) von 1 mm Durchmesser

1—1,5 ml einer Oxydationssuspension aus 0,1 g Na-Wismutat und 2,4 ml eines Phosphorsäurepuffers (13 g krist. NaH_2PO_4 + 1,5 ml Phosphorsäure [D 1,7] + 100 ml Wasser), fügt das 3fache Volumen, an Nicotininlösung hinzu (b), schließt die Capillare vorsichtig (c), gibt in ein Wasserbad von 80°C (4 min), zentrifugiert, kürzt das Ende der Capillare, in dem sich das Wis-

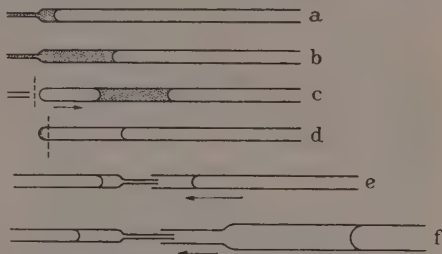


Abb. 1. Nicotinnachweis nach LUIS und NIEDERL

mutat befindet (d) und zerstört dessen Rest durch Zugabe einiger μ -Liter gesättigter Oxalsäurelösung. Man überführt die oxydierte Nicotininlösung in eine neue Capillare (e), erwärmt auf 80—100°C, gibt 3—4 Volumenteile konz. Schwefelsäure (f) zu, schließt die Capillare, mischt und mißt dann die entstandene rote bis rosa Farbe. Die Empfindlichkeit beträgt 0,03 μg in 3 μl , die Grenz-

¹ Pharmac. Weekbl. 91, 541—555 (1956) [Holländisch].

² TATTJE, D. H. E., u. F. H. L. VAN OS: Pharmac. Weekbl. 88, 237 (1953).

³ J. Pharmacy Pharmacol. 6, 476 (1954); vgl. diese Z. 145, 370 (1955).

⁴ TATTJE, D. H. E.: Ann. pharmac. franc. 12, 267 (1954); vgl. diese Z. 145, 370 (1955).

⁵ Pharmazie 11, 46—49 (1956). Inst. Arzneimittel-Prfg., Berlin.

⁶ Pharmazie 10, 292 (1955); vgl. diese Z. 150, 128 (1956).

⁷ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 948—954. Univ. Buenos Aires (Argentinien).

⁸ Rev. Asoc. bioquím. argent. 18, 259 (1953); vgl. diese Z. 144, 318 (1955).

konzentration 1 : 100 000. — Zur Bestimmung von Nicotin im Tabak stellt man eine verjüngte Capillare her, an deren engste Stelle man etwas Asbest, dann MgO, dann die Tabakteilchen und wieder MgO einfüllt. Man feuchtet mit 0,1 n Natronlauge an und schließt die Capillare an dem kürzeren gefüllten Ende, stellt in ein Calciumchloridbad oder einen Block von 115–120°C, schließt auch das obere Ende der Capillare nach 20–30 sec und trennt dann schnell die Capillare in waagerechter Lage durch Abschmelzen, so daß das Destillat mit dem Nicotin für sich erhalten wird. Danach wird die Capillare geöffnet, mit Oxydationssuspension und 2 Tropfen Wasser versetzt und wie oben beschrieben weiterbehandelt. Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart anderer mit Wasserdampf nicht flüchtiger Halogenide, Alkaloide und Säuren, auch wenn Nicotin nur im Verhältnis 1 : 1000 gegenüber den Begleitstoffen vorhanden ist.

IRMGARD PFITZER

Aus oscillographischen Untersuchungen über die Bestimmung von Alkaloiden mit Tropan- und Isochinolinkern von V. PARRÁK¹ geht hervor, daß die Aufnahme von $dV/dt = f(V)$ -Kurven nach HEYROVSKÝ sich gut zur Prüfung von Atropin, Eumydrin, Homatropin, Hyoscyamin, Cocain und Scopolamin verwenden läßt, wenn in 2 n Natronlauge oder in BRITTON-ROBINSON-Pufferlösungen bei pH 2–12 gearbeitet wird. Alle Stoffe sind an charakteristischen Einschnitten im Oscillogramm kenntlich. In 2 n NaOH-Lösung gibt Eumydrin keinen Einschnitt, daher kann z. B. Atropin neben Eumydrin festgestellt werden. Für Narcein, Cotarnin, Hydrastin und Berberin gilt das gleiche in 2 n Schwefelsäure. Das Hydrastinoscillogramm in alkalischer Lösung ändert sich deutlich mit der Zeit. Auch Emetin kann in alkalischer Lösung erkannt werden. — Allgemein werden die Substanzen in $2-6 \cdot 10^{-4}$ mL Lösung untersucht. Es wird im Gefäß nach KALOUSEK an der Tropfelektrode ($m = 2,13$ mg/sec bei 45 cm Hg-Säule) polarographiert².

K. CRUSE

Ein Verfahren zum papierchromatographischen Nachweis der Tropasäure arbeiteten H. SCHINDLER und M. HERB³ aus, um den Grad der Atropinhydrolyse in galenischen Präparaten beurteilen zu können. Für Atropin und Tropin bewährte sich das Verfahren von K. JENTZSCH⁴, wobei mit dem nach AMELINK⁵ modifizierten Dragendorffschen Reagens entwickelt wurde (Atropin: Farbe orange, $R_f = 0,70-0,80$; Tropin: Farbe violett, $R_f = 0,35-0,43$). Der Nachweis von Tropasäure erfolgt im wesentlichen nach dem Verfahren von R.-I. CHEFFTEL, R. MUNIER und M. MACHEBOEUF⁶. Als Lösungsmittel dient das Gemisch Benzoesäureäthylester:n-Propanol:Ameisensäure (40:60:20) mit Wasser gesättigt (I) oder Eucalyptol:n-Propanol:Ameisensäure (50:50:20) mit Wasser gesättigt (II). Entwickelt wird mit Bromphenolblau (50 mg in 100 ml 0,1 n Natriumcarbonatlösung in 96%igem Alkohol) auf Schl. & Schl.-Papier Nr. 2043 b. In beiden Fällen wurden fast gleiche R_f -Werte erhalten, nämlich bei Lösungsmittel I: $R_f = 0,86$ bis 0,90; II: $R_f = 0,85-0,91$. Die Tropasäure erscheint als gelber Fleck auf blau-violetttem Grund.

K. WAGNER

¹ Pharmazie **11**, 205–208 (1956). Staatl. Inst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (Tschechoslowakei).

² PARRÁK, V.: Českoslov. Farmac. **4**, 504 (1955); vgl. diese Z. **152**, 318 (1956).

³ Naturwissenschaften **43**, 83 (1956). Fa. Rhein-Chemie, Heidelberg.

⁴ Scientia pharmac. **20**, 216 (1952); vgl. auch F. GSTIRNER, Prüfung und Verarbeitung von Arzeneidrogen, Bd. 1, S. 147. Springer-Verlag 1955.

⁵ Schema zur mikroskopischen Identifizierung von Alkaloiden, S. 7. Amsterdam 1934.

⁶ Bull. Soc. Chim. biol. **33**, 840 (1951); vgl. diese Z. **137**, 117 (1952/53).

Mutterkornalkaloide. Einen Beitrag zur *mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung der Mutterkornalkaloide* liefert J. KOLŠEK¹. Das betreffende Alkaloid wird zunächst auf dem Objektträger gelöst, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird mit einem weniger gut lösenden Lösungsmittel durch Hin- und Herbewegen des Deckglases die Bildung geeigneter Kristalle einer Additionsverbindung zu erreichen versucht. Dieses Addukt wird auf dem Mikroheiztisch oder auch in Paraffinöl erwärmt und beobachtet. Nach dem so erhaltenen Schmelzpunkt werden geeignete Substanzen zur Bestimmung der eutektischen Temperatur gewählt. Schließlich wird der Brechungsexponent mit Hilfe der Immersionsmethode bestimmt. Verf. untersucht Ergotamin, Ergotaminin, die Additionsverbindung Ergotamin-Ergotaminin (Sensibamin), Ergosin, Ergocristin, Ergocristinin, Ergocornin, Ergokryptin, Ergobasin (Ergometrin), Ergobasinin, d-Lysergsäure und iso-Lysergsäure. Die Daten sind dem Original zu entnehmen. K. WAGNER

I. GYENES und K. SZÁSZ² berichten über die *fluorimetrische Bestimmung der Mutterkornalkaloide*. Die azurblaue Fluoreszenz, welche die Mutterkornalkaloide im filtrierte ultravioletten Lichte aufweisen, ist zur Reinheitsbestimmung der Stoffe sehr geeignet, da die Abnahme der Fluoreszenz oder Änderung des Spektrums gegenüber einem Standard, sicher auf eine Änderung im Feinbau des Moleküls oder Anwesenheit von Fremdstoffen bzw. Zersetzungsprodukten hinweist. In dieser Beziehung ist die Fluorimetrie spezifischer als die VAN URKsche photometrische Bestimmung oder die Titration in wasserfreier Lösung³, welche bloß den Lysergsäuregehalt angeben. Zum Vergleich der drei Methoden wurden Versuche mit auf ihre Reinheit genau geprüften Präparaten angestellt. Die Messungen wurden im PULFRICH-Fluorimeter im Vergleich zum Fluoreszenzstandard „D“ ausgeführt, d. h. die Fluoreszenzstärke in Lösungen verschiedener Konzentration von Ergometrin, Isolysergsäurehydrazid, Ergocristin-Acetonkristall, Ergotoxyin-Benzolkristall, Ergotamin-Acetonkristall, Ergotamin-Benzolkristall, Ergotamintartrat, Ergotaminbiphthalat ausgeführt. Die Alkaloide wurden in alkoholischer Äthansulfonsäure gelöst und mit Wasser entsprechend verdünnt. Gegenüber der Mitteilung von CERIOTTI⁴ ist die Fluoreszenzstärke von 1 mg Ergometrin nicht die dreifache, sondern viereinhalbfache von 1 mg Ergotoxin. Wäre die Intensität der Fluoreszenz bloß durch den Lysergsäuregehalt bedingt, so könnte sie nur das 1,75fache betragen. Hieraus folgt, daß die Substituenten die Intensität weitgehend beeinflussen und der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzstärke und Lysergsäuregehalt bedeutend verwickelter ist als bei der VAN URKschen Farb-reaktion. Die Intensität der Fluoreszenz nimmt nicht parallel mit der Vergrößerung des molaren Verhältnisses der Substituenten ab, sondern im Sinne eines gewissen linearen Zusammenhanges. Je kleiner das Gewicht des Lysergsäure enthaltenden Moleküls ist, bei um so höherer Konzentration erlischt das Fluoreszenzlicht; solche Lysergsäurederivate, deren Molgewichte etwa 780–790 betragen, zeigen keine Fluoreszenz. Die Reproduzierbarkeit ist befriedigend, daher dürfte diese Methode zur raschen Reinheitsprüfung geeignet sein bzw. andere Bestimmungsmethoden ergänzen. J. PLANK

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1193–1210. Labor Dr. A. Kofler, Innsbruck, und Univ. Ljubljana (Jugoslawien).

² Magyar Kémiai Folyóirat 61, 393–398 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zusammenfassung). Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest.

³ GYENES, I.: Magyar Kémiai Folyóirat 61, 89 (1955); 61, 356 (1955); vgl. diese Z. 150, 240 (1956); 153, 448 (1956).

⁴ Farm. sci. e tec. 7, 298 (1952).

Die Bestimmung von Isolysergsäurehydrazid mit 0,05 n Überchlorsäure in Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Lösung ist nach I. GYENES¹ deshalb genau ausführbar, weil die Aminogruppe der Hydrazid-Seitenkette beim Auflösen acyliert wird und so bloß der tertiäre Stickstoff im Ring des Lysergsäuremoleküls reagiert. — *Verfahren.* 60–200 mg Isolysergsäurehydrazid werden im Jodzahlkolben vor Licht geschützt in 20 ml 15 Vol-% Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig gelöst. Nach 10 min wird 1 Tropfen 1%ige Kristallviolettlösung (in Eisessig) zugegeben und mit 0,05 n Überchlorsäure auf blau titriert. Die Maßlösung wird in derselben Weise mit symm. Diphenylguanidin eingestellt. Der Maßlösungsverbrauch beim Blindversuch wird abgerechnet. 1 ml 0,05 n HClO₄-Lösung entspricht 14,12 mg Isolysergsäurehydrazid. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,3\%$. J. PLANK

Über die mikrochemische Identifizierung von Lokalanästhetica hat E. G. C. CLARKE² Untersuchungen angestellt. Sie beziehen sich auf 21 Verbindungen, die als Ersatz für Cocain in Gebrauch sind und die sich chemisch ähnlich verhalten wie die natürlichen Pflanzenalkaloide. Sie werden wie diese im Analysengang nach STAS-OTTO extrahiert. Für den Mikrokristallnachweis wird die Hängetropfentechnik von E. G. C. CLARKE und M. WILLIAMS³ unter Verwendung der dort beschriebenen Reagentien empfohlen. Die Kristallformen der Reaktionsprodukte und die Empfindlichkeiten der Reaktionen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Zur sicheren Identifizierung sind aber Vergleichsproben mit den reinen Verbindungen notwendig. Für die Farbtaste, die weniger charakteristisch sind, werden die Diazo-reaktion, die Reaktion mit Paradimethylaminobenzaldehyd und die Reaktion nach VITALI beschrieben. K. WAGNER

4. Analyse von biologischem Material

Zur quantitativen Auswertung von Papierelektropherogrammen von Serumproben verwendet J. A. OWEN⁴ auch die direkte reflektionsphotometrische Untersuchung der gefärbten Pherogramme. Es wird in der Anordnung von G. T. FRANGLEN⁵ mit Kühlsystem nach G. S. BOYD⁶ an 30 × 3,8 cm großen Papierstreifen (Whatman 3MM) freihängend mit Veronalpufferlösung vom pH-Wert 8,6 (Ionenstärke 0,05) und 4 V/cm 12–16 Std zwischen 8 und 13° C elektrolysiert. Anschließend wird direkt 1 Std gefärbt mit Amidoschwarz 10 B, Lichtgrün SF oder Bromkresolgrün und danach in üblicher Weise gewaschen. Mit einem Doppelstrahl-Reflektionsdensitometer werden dann die Pherogramme ausgemessen. Das Gerät, dessen Vergleichsfilter mechanisch geführt wird, erlaubt einen Abgleich des Führungsweges, so daß bei Färbung mit Bromkresolgrün im Bereich von 25–300 µg/cm² und bei den übrigen Farbstoffen von 25–150 µg/cm² Protein linear proportionale Ablesungen erhalten werden. — Die Ergebnisse sind durch Vergleich mit photometrischen Messungen an eluierten Proben für zahlreiche normale und pathologisch veränderte Serumproben belegt und sehr ausführlich erörtert. K. CRUSE

¹ Magyar Kémiai Folyóirat 62, 26–27 (1956) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kőbányai Gyógyszerárugár, Budapest.

² J. Pharmacy Pharmacol. 8, 202–206 (1956). Royal Veterinary College, London. N. W. 1.

³ J. Pharmacy Pharmacol. 7, 255 (1955); vgl. diese Z. 151, 68 (1956).

⁴ Analyst (London) 81, 26–37 (1956). Univ. Edinburgh, (Schottland).

⁵ J. clin. Path. 6, 183 (1953).

⁶ Biochemic. J. 58, 183 (1954).

Eine elektrophoretische Untersuchung von Hühnerblut durch V. L. JOHNSON und J. S. DUNLAP¹ hat zu einem Nachweis von α - und β -Hämoglobin geführt, deren Gehalt im Hühnerblut vom Alter des Huhns ziemlich unabhängig ist. Das mit Heparin versetzte Blut wird zentrifugiert, die Erythrocytenfraktion wird mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. 5 μ l werden als Strich auf Schl. & Sch.-Papier 204—213, aufgetragen, das mit Veronalpufferlösung (pH 8,8, Ionenstärke 0,05) angefeuchtet ist, und anschließend 6 Std mit 300 V elektrolysiert, wobei die Stromstärke von 6 auf 12 Milliamp. steigt. Das Elektropherogramm wird spektral-photometrisch ausgemessen und planimetriert. K. CRUSE

Über die komplexometrische Calciumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten berichtet D. DAVIDSSON². Zur Bestimmung in *Seren* gibt man zu 1 ml vom frischen Serum 1 ml Wasser und 1 ml 4% iger Ammoniumoxalatlösung, zentrifugiert nach 30 min, dekantiert, läßt 5 min trocknen, löst in 2 ml 0,2 n Salzsäure auf dem Wasserbad, fügt 5 ml Wasser und 3 ml Puffer-Indicatorlösung (s. u.) zu und titriert mit Komplexon III-Lösung (0,75 g im Liter) auf Blaufärbung. Die Einstellung der Komplexonlösung erfolgt mit einer bekannten Calciumlösung. Eine Blindprobe der Reagentien ist stets durchzuführen. Von *Urin* versetzt man 1 ml mit 2—3 Tropfen Bromphenolblau- und 1 ml Oxalatlösung. Wenn der Indicator gelb ist, fügt man tropfenweise 0,2 n Natronlauge bis zur Blaufärbung zu und verfährt weiter wie bei Serum. — *Puffer-Indicatorlösung*. Zu 10 ml Äthanolamin gibt man 2 ml einer Lösung von 50 mg Eriochromschwarz T in 25 ml Alkohol und 2 ml 0,002 n Magnesiumsulfatlösung. Anschließend wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. K. BRODERSEN

Die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Zink und Eisen (3—25 mg-%) in tierischem Gewebe führt R. HAMM³ in einer einzigen Veraschungslösung durch. Man löst die durch Glühen der Probe erhaltene Asche mit 0,1 n Salzsäure und gibt die Lösung durch den Kationenaustauscher Lewatit S 100 in der H^+ -Form. Mg, Zn und Ca werden quantitativ zurückgehalten, während sich das gesamte Phosphat im Durchlauf befindet. Gleichzeitig werden dabei 90—95% Fe abgetrennt, so daß die üblichen Vorsichtsmaßregeln bei komplexometrischen Titrationen zur Maskierung des Eisens, das den Endpunkt stört, unterbleiben können. Nach Elution mit 5 n Salzsäure werden Ca, Mg und Zn komplexometrisch und Fe in Filtrat und Eluat photometrisch mit o-Phenanthrolin nach S. L. BANDEMER und P. J. SCHAIBLE⁴ bestimmt. — *Verfahren*. 1—5 g Gewebe werden bei 550°C in Pt-Schalen verascht. Die Asche wird in 0,1 n Salzsäure gelöst und die Lösung durch eine Säule mit 1—1,5 g Lewatit S 100 gegeben und mit Wasser nachgewaschen. Man eluiert mit 5 n Salzsäure und wäscht wieder mit Wasser nach. Ca bestimmt man in einem aliquoten Teil des Eluats durch Titration mit 0,01 m Titriplexlösung gegen Murexid. Einen weiteren Teil des Eluats dampft man zur Trockne ein, nimmt mit 0,1 n Salzsäure auf und versetzt mit KCN, um Zn zu maskieren. Dann titriert man Ca + Mg komplexometrisch gegen Eriochromschwarz T. Durch Zusatz von Chloralhydrat wird nun der Zn-Komplex zerstört und das Zn ebenfalls komplexometrisch titriert. Zur Bestimmung des Eisens gibt man aliquote Teile von Eluat und Durchlauf zusammen und bestimmt Fe photometrisch mit o-Phenanthrolin.

HILDEGARD PLUSKAL

¹ Science (Lancaster, Pa.) **122**, 1186 (1955). State College of Washington. Pullman (USA).

² Biochemic. J. **62**, 37P—38P (1956). Postgr. Medic. School, London W 12.

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 268—272. Bundesforsch.-Anst. f. Fleischwirtschaft, Kulmbach, Bayern.

⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **16**, 317 (1944).

Eine Methode zur quantitativen Trennung und Identifizierung einiger biogener quaternärer Ammoniumbasen geben S. FRIEDMAN, J. E. McFARLANE, P. K. BHATTACHARYYA und G. FRAENKEL¹ an. An einer Ionenaustauschersäule werden Carnitin (Car), Betain (Bet), Trimethylaminoxid (Tmo) und Kreatin(in) (Kre) getrennt. Die Identifizierung erfolgt papierchromatographisch. — *Ausführung.* Dowex 50 X-12 (100—200 und 200—400 mesh) wird mit überschüssiger 6n Salzsäure durch Dekantieren so lange gewaschen, bis die Säure farblos und kaum getrübt ist. Dann wäscht man mit Wasser bis der Überstand etwa pH 4 erreicht hat und stellt unter Vermeidung von Luftblasen in der Füllung Säulen mit 10 bis 40 ml Austauscher her. Testsubstanzen (oben) werden in einem Minimum von Wasser gelöst, auf die Säule gebracht und mit wenig Wasser eingewaschen. Die Entwicklung erfolgt mit n Salzsäure. Bei Fleischextrakt erwärmt man 1 g bis zur Verflüssigung, setzt wenig Wasser zu, gießt tropfenweise unter Rühren in 25 ml heißes absolutes Äthanol, erhitzt 10 min, kühlt auf Eis und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den Trockenrückstand nimmt man in 25 ml Wasser auf, extrahiert 2 mal mit je 25 ml wassergesättigtem Phenol nach G. FRAENKEL² und verwirft die Wasserphase. Die Phenolphasen gießt man in 150 ml wasserfreien Äther, setzt 25 ml Wasser zu und schüttelt im Scheidetrichter. Die Wasserschicht wird abgezapft, der Äther mehrmals mit kleinen Wasserportionen gewaschen und verworfen. Die vereinten Wasserphasen werden zur Trockne gebracht, in 0,1 ml Wasser aufgenommen, auf die Säule gebracht, und mit 1,0 ml Wasser eingewaschen. Anschließend wird mit 1n Salzsäure entwickelt; das Eluat wird mit einem Fraktions-schneider gesammelt. Die Identifizierung erfolgt mit aufsteigender Papierchromatographie (Whatman Nr. 1) nach 17 Std. Ein saures System, Methyläthylketon/Isopropanol/0,1n Salzsäure (30:50:20), und ein alkalisches, Isopropanol/Pyridin/Wasser (50:25:25), kommen zur Anwendung. Man macht die Flecken durch Besprühen mit einer Mischung aus gleichen Teilen gesättigter Lösungen von Methylorange und Kongorot in absolutem Äthanol sichtbar. Dazu muß das Papier so oft alternierend Ammoniak- und Salzsäuredampf passieren, bis die Flecken erscheinen. Es lassen sich noch 25 µg der Basen nachweisen. R_F-Werte sind in alkalischem Lösungsmittel für Car 0,29 und für Bet 0,39, im sauren für Kre 0,38 und für Tmo 0,52/53. Bei kleinen Säulen (10 ml) muß man zur Erzielung guter Trennung das Rohr mit einem Mantel versehen, durch den man mit Methanoldampf erwärmt. Von einem Gemisch aus 15—21 mg jedes Bestandteils erscheinen im Eluat einer 40 ml-Säule (200—400 mesh) die Komponenten Carnitin zu 90%, Betain zu 98%, Trimethylaminoxid zu 100%, Kreatin zu 90% (als Kreatinin, bedingt durch n Salzsäure). Cholin läßt sich auch mit 12 n Salzsäure aus Dowex 50 nicht eluieren. Zu seiner Abtrennung benutzt man vor der Dowex-Säule Amberlite IRC-50, das mit Natriumacetat-Essigsäure auf pH 7,0 gepuffert worden ist.

E. MÜLLER, Würzburg

Blutjodbestimmung. H. SPITZY und H. LIEB³ erhielten bei der Blutjodbestimmung in der Apparatur und nach dem Verfahren von E. KLEIN⁴ keine verwertbaren Ergebnisse. Sie überprüften die einzelnen Abschnitte des Verfahrens mit ¹³¹I und fanden: a) daß nach Reduktion von bei saurer Veraschung entstandener Jodsäure mit phosphoriger Säure bei der Destillationsdauer von 15 min in dem Destillatvolumen von 10—12 ml (nach KLEIN) nur 79% Jodid nachweisbar sind;

¹ Arch. Biochem. Biophysics **59**, 484—490 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

² Arch. Biochem. Biophysics **34**, 468 (1951).

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 273—287. Paracelsus-Inst. Bad Hall (Oberösterreich).

⁴ Arch. Biochem. Z. **322**, 388 (1952); **323**, 275 (1952); Röntgen- u. Laborat. Prax. **6**, 120 (1953); vgl. diese Z. **142**, 396 (1954).

b) daß die katalytische Jod-Bestimmung (Entfärbung von Cer(IV)-sulfat durch arsenige Säure) noch die Bestimmung von $0,002 \mu\text{g}$ Jodid in 6,3 ml ermöglicht; c) daß 1,4—2,0% Jodid adsorptiv an der Glasapparatur haften. Unbekannte, die Katalysereaktion störende Substanzen gehen besonders bei stark wasserhaltigem Material in das Destillat über und können dort nach der Reduktion durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd beseitigt werden. Zusatz organischer Trägersubstanzen, wie Glykokoll, erübrigt sich dann. Blindwerte (mit H_2O_2) lagen bei $0,036 \mu\text{g}$ J. Als Normalwerte für das Gesamtjod im Serum wurden 4—10 $\mu\text{g}\cdot\%$, für mit Trichloressigsäure fällbares Jod 3,5—8 $\mu\text{g}\cdot\%$ gefunden. Anorganisches Blutjod ist nach E. KLEIN¹ direkt im Flüssigkeitsüberstand der Trichloressigsäurefällung bestimmbar. Diese Methode ist auch bei mehr als 1 mg Jodid im 24 Std-Harn anwendbar.

H. CARLS

Eine Bestimmungsmethode von eiweißgebundenem radioaktivem Jod mit einem Anionenaustauscher haben L. ZIEVE, W. C. VOGEL und A. L. SCHULTZ² ausgearbeitet. Verff. vergleichen bei Patienten, die mit ^{131}J -Präparaten behandelt worden sind, Trichloressigsäurefällung und Austauscheradsorption mit dem Dialysierverfahren als Standardmethode und kommen zu dem Ergebnis, daß das Austauschverfahren mit 4% Abweichung vom Dialysierverfahren bessere Resultate gibt als die Trichloressigsäurefällung, bei der 15% Abweichung festgestellt werden. Der nach Vorschrift behandelte Austauscher nimmt kein Eiweiß auf, adsorbiert aber alle anorganischen Jodverbindungen, außerdem verändert er den Wassergehalt vom Plasma nicht so, daß die Bestimmung gestört wird. — *Ausführung.* Amberlite IRA-400 p.a. wird auf einer Glasfrittennutsche durch 4—5maliges Behandeln mit n Salzsäure unter Umrühren in die Chloridform verwandelt, 10mal mit Wasser gewaschen und dann ohne Rühren 1 Std durch Absaugen unvollständig getrocknet. Den richtigen Feuchtigkeitsgehalt erzielt man durch anschließendes 25 min langes Umspateln auf 3 mm Whatman-Papier. Der Austauscher wird in luftdichtem Gefäß bei 27° C aufbewahrt. Für 10 ml Oxalatplasma benutzt man eine 21 cm lange Säule (~ 1,5 g Austauscher) in einem 30 cm langen Pyrexrohr mit 3 mm innerem Durchmesser. Die Durchlaufzeit soll etwa 15 min betragen. Nach einmaligem Gebrauch wird der Austauscher verworfen. In einem aliquoten Eluatteil wird die Aktivität bestimmt.

E. MÜLLER, Würzburg

Die spektrochemische Bestimmung von Spuren-Mengen von Kobalt in tierischem Gewebe behandeln R. G. KEENAN und J. F. KOPP³. Der Arbeit liegen Untersuchungen über die Aufnahme von Kobalt durch die Haut von Versuchstieren zugrunde, wenn diese in kobaltdampfhaltiger Luft gehalten werden. Für die spektrochemische Bestimmung werden die Gewebeproben, die wenigstens $0,005 \mu\text{g}$ Co in 2 mg Gewebeasche enthalten sollen, trocken verascht und als Chlorid wieder in Lösung gebracht. Diese Lösung, der noch wenige Tropfen einer Palladiumlösung als Bezugssubstanz beigelegt werden, wird einem Gemenge von Graphitpulver mit Lithiumchlorid als spektrochemischem Puffer tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird aus der Anode eines Gleichstrombogens von 220 V und 9 A zwischen Graphitelektroden angeregt. Der mittlere Bereich des Lichtbogens wird auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Als Analysenpaar werden Co 3453,5/Pd 3460,8 Å verwendet. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven, die für die verschiedenen Gewebesorten, wie *Leber, Pankreas, Lunge und Niere* gewisse Verschiebungen aufweisen, die

¹ Biochem. Z. **326**, 9 (1954); vgl. diese Z. **148**, 51 (1955/56).

² J. Lab. clin. Med. **47**, 663—668 (1956). Veterans Administr. Hospital u. Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

³ Analyt. Chemistry **28**, 185—189 (1956). Public Health Service U.S. Dpmt. of Health, Education, and Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

von den Verff. auf deren unterschiedlichen Gehalt an anorganischen Bestandteilen zurückgeführt werden. In einem zweiten Analysenverfahren, welches besonders für die Bestimmung von *Kobalt in Knochen* und normalem tierischem Gewebe bestimmt ist, verwenden die Verff. die Anreicherung des Kobalts als Komplex mit 1-Nitroso-2-naphthol nach B. E. SALTZMAN¹. Als Trägersubstanz dient in diesem Fall Aluminium, welches in der Asche als Oxyd zusammen mit dem spektrochemischen Puffer Lithiumchlorid und Graphitpulver vermengt wird. Der Analysenfehler für die Kobaltbestimmung beträgt bei dem erstgenannten Verfahren $\pm 10\%$, bei dem zweiten Verfahren etwa -6% .

J. VAN CALKER

Zur papierchromatographischen Trennung von 1- und 2-Glycerophosphat eignen sich nach W. DIERICK, J. STOCKX und L. VANDENDRIESSCHE² die vier folgenden Lösungsmittelsysteme. 1. n-Propanol-Ammoniaklösung (D 0,910)-Wasser (6:3:1); 2. n-Propanol-Eisessig-Wasser (8:1:1); 3. Isopropylalkohol-Pyridin-Wasser-Äthylacetat (2:1:1:2); 4. Nitromethan-Pyridin-Wasser (5:6:4). Die Laufgeschwindigkeit ist aber recht gering, daher sind R_F -Bestimmungen unzuweckmäßig und zur Identifizierung der einzelnen Komponenten müssen Bezugslösungen des reinsten 1- und 2-Glycerophosphats angewendet werden. Man führt die Chromatographie nach dem von C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD³ veröffentlichten Arbeitsverfahren durch, unter Verwendung von Whatmanpapier Nr. 1 (60 $\times$ 60 cm), das durch Besprühen mit gesättigter Äthylendiamintetraacetat- oder 0,1% iger 8-Oxychinolinlösung vorbehandelt wurde. Die besten Erfolge werden mit Durchlaufchromatogrammen erzielt. Eine Akklimatisierungszeit von mindestens 24 Std ist erforderlich. In jedem der genannten Lösungsmittelsysteme hat das 2-Glycerophosphat die größere Laufgeschwindigkeit. Man erzielt vollständige Trennung, wenn das Chromatogramm mit 100 ml der Lösungsmittel 1,2 oder 3 entwickelt wird (die Flecken sind dann etwa 3 mm voneinander getrennt). Noch besser eignet sich System Nr. 4. Wird die Entwicklung mit 150 ml Lösungsmittel je Bogen durchgeführt, erhält man hier zwischen den beiden Flecken einen Abstand von ungefähr 25 mm. Die Chromatogramme sollen bei einer Temperatur von 4–10° C entwickelt werden. Direkte Belichtung durch Tageslicht ist dabei auszuschalten. Es hat sich entgegen einer Literaturangabe⁴ gezeigt, daß im Solvenssystem Nr. 2 eine Umlagerung 1- $\leftrightarrow$ 2-Glycerophosphat nicht zu befürchten ist.

K. MACHNER

Den Gehalt an Hexosen in Bindegewebe und dessen Hydrolysaten bestimmt R. E. GLEGG⁵ nach folgender *modifizierter Carbazol-Methode*. — *Reagentien*. A) 8,35 ml absoluter Alkohol werden mit 84%iger Schwefelsäure auf 250 ml aufgefüllt und B) 8,35 ml einer 0,5%igen Lösung reinsten Carbazols in absolutem Alkohol werden mit 84%iger Schwefelsäure auf 250 ml aufgefüllt. Sie sind, bei 4° C aufbewahrt, eine Woche lang haltbar. Blindlösungen: I. 9 ml A + 1 ml dest. Wasser; II. 9 ml A + 1 ml der Analysenlösung; III. 9 ml B + 1 ml dest. Wasser. *Ausführung*. I, II und III, sowie 9 ml B und 1 ml der Testlösung werden, nachdem jeder Ansatz durch Schütteln gemischt wurde, in Borsilicatgläsern 13 min im siedenden Wasserbad erhitzt und anschließend 10 min lang in Eiswasser gekühlt. Die hierbei entstandene Farbe der Lösungen bleibt 3 Std lang beständig. Nun wird ein Beckman-DU-Spektrophotometer unter Einschaltung von Ansatz I auf den 0-Punkt eingestellt. Dann wird die Absorption der drei übrigen Ansätze in einem

¹ Analyt. Chemistry **27**, 284 (1955); vgl. diese Z. **150**, 144 (1956).

² Naturwissenschaften **43**, 82–83 (1956). Lab. physiol. Chemie, Gent (Belgien).

³ Nature (London) **164**, 1107 (1949).

⁴ HUENNEKENS, F. M., D. S. HANAHAN and M. UZIEL: J. biol. Chemistry **206**, 445 (1954).

⁵ Analyt. Chemistry **28**, 532–534 (1956). Mc. Gill Univ. Montreal (Canada).

Intervall von 400—580 $m\mu$ ermittelt und die hierbei gefundenen Werte von II und III werden von der Extinktion des Testansatzes subtrahiert. Ebenso verfährt man mit Zuckerlösungen bekannten Gehaltes, die zur Aufstellung einer Eichkurve dienen. Glucose, Galactose, Mannose sowie Mischungen dieser Hexosen zeigen nach der beschriebenen Behandlung ein Absorptionsmaximum bei 548 $m\mu$, Gluconsäure bei 540 $m\mu$ und Fucose bei 528 $m\mu$. Verf. stellte fest, daß in den Lösungen der genannten Substanzen selbst bei 96stündigem Erhitzen mit säureaktiviertem Permutit Q keine Zersetzungen stattfinden, da die nach der beschriebenen Methode vor und nach dieser Behandlung ermittelten Extinktionen übereinstimmende Werte ergaben. Auch bei der Extraktion und Hydrolyse von Bindegewebe treten keine Veränderungen der Zuckerbestandteile auf. Die Arbeit enthält ausführliche Beschreibungen der Aktivierung und Reinigung des Austauscherharzes und der Arbeitung der tierischen Gewebe. K. SÖLLNER

Eine fluorimetrische Methode zur Bestimmung von 6-Äthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylechinolin(I) in biologischem Material geben E. M. BICKOFF, J. GUGGOLZ, A. L. LIVINGSTON und C. R. THOMPSON¹ an. Das Chinolinderivat wird mitunter dem Mehl als Antioxydans zugesetzt. Es gelangt mit der Nahrung in den tierischen Körper. Seine Bestimmung beruht darauf, daß es in Isooctan eine intensive blaue Fluorescenz im UV-Licht zeigt, die durch Kaliumpermanganat gelöscht wird, während die anderer fluorescierenden Substanzen aus tierischem Material erhalten bleibt. Noch 0,01 ppm (Teile je Million) sind nachweisbar. Die quantitative Bestimmung gibt nur Näherungswerte, z. B. werden bei Zusatzversuchen 2,8 bis 5,2 ppm statt der zugesetzten 3,4 ppm gefunden. Im Bereich 0,01 bis 0,10 $\mu\text{g/ml}$ I besteht ein lineares Verhältnis zwischen Ablesung und I-Konzentration. Verff. benutzen ein „Model 12 A Coleman Photofluorometer“ mit Filter PC-1 (480 $m\mu$) und BS-1 (435 $m\mu$). 0,06 $\mu\text{g/ml}$ Chininsulfat in 0,1 n Salzsäure geben die gleiche Fluorescenz wie 0,1 $\mu\text{g/ml}$ I. — *Ausführung. Gewebe.* Eine 2 g-Probe wird im Mikrohomogenisator in 50 ml frisch destilliertem Aceton homogenisiert. 10–20 ml des Filtrats gießt man in 100 ml Isooctan (99%iges 2,2,4-Trimethylpentan, Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla.), entfernt das Aceton durch Waschen mit Wasser und trocknet den Isooctanextrakt mit Natriumsulfat. Nach geeigneter Verdünnung bestimmt man die Fluorescenz in 15 ml. Dann werden wieder 15 ml mit 10 ml 0,04%iger Kaliumpermanganatlösung 1 min geschüttelt, die Permanganatlösung wird dekantiert und die Isooctanphase mit Natriumsulfat getrocknet. Das Meßergebnis dieser Probe zieht man vom ersten ab und erhält den Wert für I. — *Milch.* 25 ml gut homogenisierte Milch versetzt man mit 25 ml eines Gemisches aus 1 Teil Aceton und 3 Teilen Isooctan, schüttelt 1 min kräftig in einer Glasstöpselflasche und gießt in einen 500 ml-Scheidetrichter. Die untere Schicht wird verworfen und die obere so oft mit je 400 ml Wasser gewaschen, bis jede Spur von Milch verschwunden ist. Weitere Behandlung einschließlich Trocknen erfolgt wie unter Gewebe. — *Eidotter* (Das Weiße enthält kein I). 2 g Dotter verreibt man im Mörser mit 10 g wasserfreiem Natriumsulfat möglichst gleichmäßig, läßt 1 Std im Exsiccator stehen und homogenisiert 4 g davon in 50 ml Isooctan. Im Zentrifugatüberstand erfolgt die Bestimmung wie oben. — *Butter.* Man löst 10 g in 250 ml Isooctan, schüttelt mit ~ 20 g Natriumsulfat, zentrifugiert und verfährt weiter wie unter „Dotter“. — *Alfalfamehl.* 1 g wird 5 min mit Äther geschüttelt. Vom Filtrat werden 25 ml im Scheidetrichter nacheinander 2 mal mit 0,5 n Schwefelsäure (Menge nicht angegeben, Ref.) ausgeschüttelt. Die sauren Extrakte werden mit festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht und 2 mal mit je 25 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösung trocknet man über Natriumsulfat und bestimmt die Fluorescenz direkt

¹ Analyt. Chemistry 28, 376–378 (1956). Dptm. Agricult., Albany, Calif. (USA).

und ohne Permanganatbehandlung. Mit der Methode erhält man Näherungswerte. Im Harn finden sich störende Substanzen.

E. MÜLLER, Würzburg

Die Gesamt-Hämoglobinkonzentration im Plasma ergibt sich nach K. B. McCALL¹ direkt aus der Differenz zwischen den Absorptionen von Cyanmethämoglobin und Methämoglobin bei 540–550 m μ , da die Absorption von Methämoglobin- und von Cyanmethämoglobinlösungen dem BEERSchen Gesetz folgt. -- 10 ml Plasma bzw. verdünnte Hämoglobin-Standardlösung (10–100 mg%) werden mit 2 ml 0,25 m Phosphatpuffer pH 6,6 und 2 Tropfen 20%iger Kaliumcyanoferrat (III)-Lösung versetzt. Dann kann nach 2 min die Extinktion vom gebildeten Methämoglobin (A^{MHb}) gemessen werden; nach Zugabe eines Tropfens 10%iger Natriumcyanidlösung folgt die Bestimmung der Extinktion vom Cyanmethämoglobin (A^{CMHb}). Bezeichnet man mit a^{MHb} und a^{CMHb} die mit Standardmaterial zu bestimmenden Extinktionskoeffizienten, so ergibt sich die Hämoglobinkonzentration

$$\frac{A_{CMHb} - A_{MHb}}{a_{CMHb} - a_{MHb}}$$

. Im untersuchten Konzentrationsbereich liegt die beobachtete Extinktion zwischen 0,125 und 0,658. Zugesetztes Hämoglobin wurde zu 95,2 bis 101,7% wiedergefunden. Gallenfarbstoffe und Plasmaalterung durch Bestrahlung (bei 26–30° C) wirken störend.

H. CARLS

Über die Elektrophorese der Lipoproteide berichtet W. GEINITZ² zusammenfassend, insbesondere über Trennungen nach GRASSMANN und HANNIG mit horizontal in feuchter Kammer gespanntem Streifen (4 × 30 cm) mit Veronal-Natriumacetatpufferlösung (pH 8,6, Ionenstärke 0,1) und Auftragen der Substanz als Querstrich (0,03 ml). Mit 2 Milliamp. wird 6 Std elektrolysiert. Die Streifen werden an der Luft oder bei 50–60° C getrocknet und mit einer halbgesättigten Lösung von Sudanschwarz B in 55%igem Äthylalkohol 3 Std gefärbt. 2–3 Std wird mit fließendem Wasser gewaschen und schließlich an der Luft getrocknet. Mit Glycerin transparent gemacht, werden die Streifen photometriert. Neben α - und β -Fraktionen der Lipoproteide wird als dritte Zone die „ β -Schleppe“ beschrieben, die neben Chylomikronen die besonders großmolekularen Anteile der β -Fraktion enthält. Das Densitogramm der Untersuchung an normalen und an pathologisch veränderten Serumproben wird eingehend an Beispielen erörtert.

K. CRUSE

Zur Bestimmung der γ -Globuline im Serum gibt M. KELER-BAČOKA³ 0,1 ml Serum in 5 ml m/15 Phosphatpuffer (pH 7,2) und fügt 0,40 ml 0,047%ige wäßrige HgCl₂-Lösung hinzu. Hierdurch werden die γ -Globuline beim isoelektrischen Punkt gefällt. Die entstandene Trübung wird nach 20 min im PULFRICH-Photometer bei 430 m μ gemessen. Berechnung: E/0,07 = Sublimateinheiten. Normalwerte liegen zwischen 1 und 5 Sublimateinheiten. Die photometrische Eichkurve wird mit Bariumsulfatlösung zur Thymolbestimmung nach SHANK und HOAGLUND ermittelt. — Zur Isolierung des γ -Globulin-Niederschlages wurde die 10fache Menge des Bestimmungsansatzes benutzt und nach 20 min bei 3000 U/min 10 min zentrifugiert, der Niederschlag 3 mal mit 10 ml Phosphatpuffer gewaschen und in 0,9%iger NaCl-Lösung gelöst. Das Serum, die abgetrennte Flüssigkeit und die Lösung des Niederschlages wurden papierelektrophoretisch im BEGRE-Kataphorapparat in Phosphatpuffer (pH 9,2) bei 3–4 V/cm untersucht. Zugegebene Albumine hemmen den Ausfall des Sublimatniederschlages. Bei der Isolierung des Sublimatniederschlages aus pathologischen Seren zeigt sich, daß auch, wenn andere Globulinfraktionen erhöht sind, die Trennung der γ -Globuline von den anderen Fraktionen vollständig und spezifisch ist.

H. CARLS

¹ Analyt. Chemistry 28, 189–191 (1956). Dptm. of Health, Lansing, Mich. (USA).

² Fette u. Seifen 57, 1000–1003 (1955). Med. Akad., Düsseldorf.

³ Mikrochim. acta (Wien) 1956, 237–243. Med. Univ. Klinik, Zagreb (Jugosl.).

Die Methode zur Bestimmung von Plasma-Heparin haben H. ENGELBERG, A. DUDLEY und L. FREEMAN¹ dadurch verbessert, daß sie die feste Bindung von nativem zirkulierendem Heparin an mit Methanol und Aceton gefällte Plasmaproteine zunächst tryptisch spalten. Hierzu wird eine Mischung von 5 ml Citratplasma mit 10 ml Methanol und 10 ml Aceton nach 30 min zentrifugiert. Der zweimal mit Aceton gewaschene Niederschlag wird im siedenden Wasserbad im Vakuum getrocknet, in 5 ml 0.2 M Phosphatpuffer pH 8,5 gelöst und über Nacht mit 0,5 ml einer Lösung von 40 mg gereinigtem Trypsinkonzentrat in 50%igem Glycerin verdaut. (Das Trypsinkonzentrat ist halb so wirksam wie kristallines, salzfreies Trypsin Worthington.) Dann wird 30 min im Wasserbad gekocht, nach dem Abkühlen zentrifugiert und darauf wird die überstehende Flüssigkeit über Nacht gegen kaltes Leitungswasser dialysiert. Das Dialysat wird gefriergetrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt. Zur Bestimmung wird in 1,0 ml isotonischer Salzlösung oder destill. Wasser gelöst. Bei der Dialyse treten keine Heparinverluste ein. Der nach beendiger Verdauung abzentrifugierte Bodensatz war heparinfrei. Bei der Dialyse werden Proteinspaltprodukte entfernt, welche zu hohe Antikoagulationswerte vortäuschen sollen. So gewonnenes Heparin enthielt eine die metachromatische Wirkung gegen Toluidinblau hemmende Komponente, welche durch bis zu einer Woche verlängerte Dialyse entfernt werden konnte. — Während mit der bisherigen Oktylamin-Fällungsmethode ohne Proteolyse nur 40 bis 45% von injiziertem bzw. zugesetztem Heparin in vivo und in vitro fast nichts wiedergefunden wurde, ermöglicht die Proteolyse den Nachweis von 76% in vivo und 82,5% in vitro von zugesetztem Heparin. Verff. halten es für möglich, daß im Endprodukt auch andere Mucopolysaccharide, wie Chondroitinsulfat aus dem Plasma, welche keine wesentliche Antikoagulationswirkung besitzen und die Heparinbestimmung nicht stören, enthalten sind. Durch die Proteolyse glauben Verff. an Protein fest gebundenes Heparin im normalen zirkulierenden Blut nachgewiesen zu haben. In 25 Plasmaproben wurden durchschnittlich 15 Einheiten-% („units %“) mit Schwankungen von 9 bis 20 Einh.-% gefunden. Die Abweichungen vom Mittel sollen $\pm 13\%$ betragen. [Der normale Heparin-gehalt im Serum schwankt nach GIBSON (1952) (Toluidinblau-methode) zwischen 0,02—0,54 mg-%.] Antikoagulations- und Antithrombincofaktorktivität des Produktes sollen äquivalent sein. (Trypsinverdauung wird auch bei der Darstellung aus Organbrei angewandt.)

H. CARLS

Eine Methode zur Bestimmung von Adrenalin plus Noradrenalin in Gewebestücken von 10—2 g geben J. M. B. BLOODWORTH jr. und E. VON HAAM² an. Das im wesentlichen bereits bekannte Verfahren³ beruht auf der unspezifischen Reduktion von Arsenmolybdänsäure. Die Spezifität der Bestimmung erreicht man dadurch, daß man die beiden Amine an Aluminiumhydroxyd bei pH 7,5 adsorbiert und im Eluat einmal direkt die Reduktion durchführt und zum anderen nach Alkalibehandlung, wodurch die beiden Amine ihre reduzierende Eigenschaft verlieren. Aus der Differenz ergibt sich unter Berücksichtigung eines Blindwertes im Vergleich mit Standardlösungen durch Photometrie bei 535 m μ der gesuchte Wert. Verff. haben die optimalen Bedingungen ermittelt und erhalten bei Einhalten der ziemlich umfangreichen Vorschriften reproduzierbare Werte. Die Methode eignet sich für Reihenuntersuchungen, wenn es nicht darauf ankommt, zwischen den beiden Aminen zu unterscheiden.

E. MÜLLER, Würzburg

¹ J. Lab. clin. Med. 46, 653—656 (1955). Cedars of Lebanon Hosp. & South. Calif. Gland Comp. Lab., Los Angeles, Calif. (USA).

² J. Lab. clin. Med. 47, 308—313 (1956). State Univ. Columbus, Ohio (USA).

³ BLOOR, W. R., and S. S. BULLEN: J. biol. Chemistry 138, 727 (1941).

Aminosäuren. Über die Trennung von Aminosäuren mittels Reagensglas-Papierchromatographie berichten G. GORBACH, H. DEMMEL und S. GRÄSBÖLL¹. Diese Methode, bei welcher man als Steiggefäße Reagensgläser oder — bei zweidimensionalen Arbeiten — kleine Standzylinder benutzt, zeichnet sich gegenüber den gebräuchlichen Verfahrensweisen durch geringeren Material- und Zeitbedarf aus. Die Verf. untersuchten auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 b das Verhalten von Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Serin, Threonin, Methionin, Prolin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, Arginin, Lysin, Histidin, Cystin, Cystein, Asparaginsäure und Glutaminsäure gegenüber zahlreichen Steigflüssigkeiten, von denen n-Propanol/Wasser (80:20), tert.-Butanol/Methanol/Wasser (4:4:1) und tert.-Butanol/Methyläthylketon/Wasser (3:2:1) die besten Trenneffekte lieferten. Die R_f -Werte (s. Tabelle im Original) wurden mit Hilfe eines einfachen Nomogramms ermittelt. Sie nehmen oberhalb 35—40° C rasch mit steigender Temperatur zu, während gleichzeitig die Laufzeit der Chromatogramme abnimmt, so daß man bei konstantgehaltener erhöhter Temperatur (45° C) raschere und bessere Trennungen erzielen kann. Zur Identifizierung der Aminosäuren werden die Chromatogramme in eine Lösung von Ninhydrin in Essigester/Aceton getaucht oder mit einer 0,1%igen Ninhydrinlösung in Pyridin besprüht. Die Steighöhen betragen etwa 160 mm, die Laufzeiten bei 20° C 4—6 Std, bei 45° C 3 Std. Die Aminosäuren wurden in Form ihrer Lösungen in konz. Ameisensäure (jeweils etwa 0,5 μ l) aufgetragen. Für eindimensionale Trennungen liegt die Nachweisgrenze bei etwa 0,3 μ g, für zweidimensionale Chromatogramme bei etwa 1 μ g.

H. SPECKER

A. SAIFER und I. ORESKES² berichten über die Farbreaktionen von Aminosäuren mit Alloxan, Isatin und Ninhydrin bei der Rundfilterchromatographie. Verf. bestimmen an Verdünnungsreihen die Empfindlichkeit der einzelnen Aminosäuren gegenüber den drei Reagentien. In einer umfangreichen Tabelle sind die R_f -Werte von 51 Aminosäuren in Phenol-Wasser + 0,1% Ammoniak und PARTRIDGE-Gemisch (Butanol-Eisessig-Wasser), sowie ihre Empfindlichkeit und Färbung mit Ninhydrin, Isatin und Alloxan zusammengestellt. Alloxan gibt beständige und gleichmäßige Färbungen mit den meisten Aminosäuren und reagiert mit einigen empfindlicher als Ninhydrin. Falls eine Identifizierung durch R_f -Werte infolge Gleichheit nicht möglich ist, kann sie durch die verschiedene Anfärbbarkeit ermöglicht werden. Isatin ist hierzu besonders geeignet, da es sehr verschiedene Färbungen mit den Aminosäuren gibt und mit einigen gar nicht reagiert. Wichtig ist die Entfernung von Phenol vor dem Sichtbarmachen durch Acetonextraktion. Die Aminosäuren sind in 10%igem Isopropylalkohol gelöst. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgt nach A. SAIFER und I. ORESKES³. Alloxan benutzt man in 0,25%iger Lösung in Aceton (filtrieren; nur 1 Woche im Kühlschrank haltbar). Über Ninhydrin und Isatin siehe³.

E. MÜLLER, Würzburg

Zur Konservierung von Aminosäurechromatogrammen, die mit Ninhydrin behandelt wurden, hat G. ZWEIF⁴ ein von E. KAWERAU und Th. WIELAND⁵ empfohlenes Verfahren abgewandelt. Die Chromatogramme werden in verdünnte Kupfernitratlösung getaucht (1 ml einer gesättigten, wäßrigen Kupfernitratlösung und

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 1037—1047. Techn. Hochsch. Graz.

² Analyt. Chemistry 28, 501—504 (1956). Jewish Chronic Disease Hosp., Brooklyn, N. Y. (USA).

³ Analyt. Chemistry 25, 1539 (1953); 27, 854 (1955); vgl. diese Z. 148, 128 (1955/56): 153, 384 (1956).

⁴ Analyt. Chemistry 28, 428 (1956). Charles F. Kettering Foundation, Yellow Springs, Ohio (USA.).

⁵ Nature (London) 168, 77 (1951).

0,2 ml 10%iger Salpetersäure werden mit Äthylalkohol auf 100 ml verdünnt), sodann in Ammoniakdämpfen schnell neutralisiert und an der Luft getrocknet. Anschließend besprüht man sie mit „Krylon permanent crystal clear acrylic-Sprühreagens¹. Die so behandelten Chromatogramme bleiben ohne weitere Vorsichtsmaßregeln monatelang haltbar.

Zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren empfehlen K. KRISHNAMURTHY und M. SWAMINATHAN² die gleichzeitige Herstellung einer Reihe von Rundfilterchromatogrammen mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen, wobei entsprechend der Arbeitsweise von E. F. McFARREN³ die Lösungsmittel und die Papiere mit Pufferlösungen auf bestimmte p_H -Werte eingestellt werden. Die Verf. verwenden die gleichen Pufferlösungen wie McFARREN³. Die benutzten Lösungsmische sind: I. Die obere Phase des stark geschüttelten Gemisches Phenol-1-Butanol-Essigsäure-Wasser (20 : 20 : 8 : 40). Das Filterpapier wird auf p_H 2,0 gepuffert. — II. Die obere Phase des Gemisches Benzylalkohol-tert.-Amylalkohol-Wasser (50 : 50 : 100). Es kann ungepuffertes oder auf p_H 8,4 gepuffertes Papier verwendet werden. — III. Mit Pufferlösung p_H 12,0 gesättigtes Phenol. Das Papier wird ebenfalls auf p_H 12,0 gepuffert. — IV. Mit Pufferlösung p_H 8,4 gesättigtes m-Kresol. Das Filterpapier wird auch auf p_H 8,4 gepuffert. — V. Die obere Phase des Gemisches 1-Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50). — Mit diesen Lösungsmitteln gelingt die glatte Trennung von 17 gewöhnlich vorkommenden Aminosäuren, die auch quantitativ bestimmt werden können. Nachstehend sind für die einzelnen Aminosäuren die Lösungsmittelgemische (in röm. Ziffern) angegeben, die eine vollständige Trennung der betreffenden Säure von allen anderen ermöglichen: Asparaginsäure (III), Glutaminsäure (III), Arginin (IV, V), Histidin (I, IV), Cystin (I, V), Lysin (I), Serin (III), Glycin (III), Threonin (I, III), Alanin (I, III, IV, V), Prolin (V), Tyrosin (I, IV, V), Methionin (II, IV), Valin (IV), Phenylalanin (II, IV), Leucin (II), Isoleucin (II). — Bei der quantitativen Bestimmung von 16 Aminosäuren im Casein wurden mit Literaturangaben gut übereinstimmende Werte erhalten. —

Ausführung. Als chromatographische Kammer (Abb. 1) dient ein Glaszylinder A (Durchmesser 30 cm, Höhe 15 cm), der umgekehrt auf der Glasplatte H steht. Das Rundfilter B liegt auf einem Glasring C, der auf vier Füßen mit einer Länge von je 5 cm ruht. In der kleinen Petri-Schale D befindet sich das Lösungsmittel. Die Schale ist in der Mitte des Cylinders auf einer erhöhten Plattform aufgestellt, so daß ihr Rand mit dem Glasring eine Ebene bildet. Die Petri-Schalen G_1 , G_2 , G_3 sind mit den Komponenten des jeweils verwendeten Solvenssystems beschickt. — Die Hydrolyse der Proteinsubstanz wird mit 6 n Salzsäure (25 ml je Gramm Protein) in Autoklaven bei einem Druck von 7,5 kg 8 Std lang durchgeführt. Die Säure wird durch wiederholtes Eindampfen bei herabgesetztem Druck entfernt. Der Rückstand wird

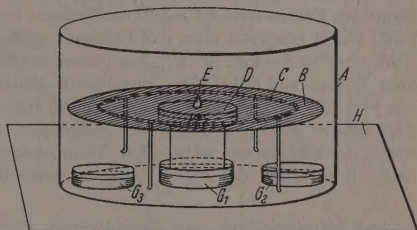


Abb. 1. Chromatographische Kammer nach KRISHNAMURTHY u. SWAMINATHAN

¹ Hersteller: Krylon Inc., Philadelphia 46, Pa. (USA).

² Analyt. Chemistry **27**, 1396—1399 (1955). Central Food Technological Res. Inst., Mysore (Indien).

³ Analyt. Chemistry **23**, 168 (1951); vgl. diese Z. **136**, 363 (1952).

mit heißem Wasser aufgenommen und so weit verdünnt, daß die Lösung je Milliliter etwa 2 mg Aminosäurestickstoff enthält. Aliquote Teile davon werden neutralisiert, falls zur Trennung der Aminosäuren m-Kresol als bewegliche Phase verwendet wird. Auf einem Kreis von 4 cm $\varnothing$ um den Mittelpunkt des Rundfilters werden in gleichen Abständen abwechselnd die Probelösung und eine Bezugslösung strichförmig (Länge 1 cm) aufgebracht. Der Aminosäurestickstoffgehalt der getüpfelten Probelösung soll etwa 20 μ g betragen. Die aufgebrachte Referenzlösung soll 4–8 μ g der einzelnen Aminosäuren enthalten. Der Docht *E*, den man sich durch Zusammenrollen eines Filterpapierstreifens (2 $\times$ 3 cm) herstellt, und der an einem Ende pinselartig aufgeschnitten ist, wird in der Mitte des Rundfilters befestigt. Das pinselartige Ende des Dochtes taucht in die Petri-Schale *D* mit dem Lösungsmittel. Das Chromatogramm wird etwa 8–12 Std entwickelt, bis die Lösungsmittelfront den Rand des Filters erreicht hat. Anschließend trocknet man in einem Strom warmer Luft. Dann besprüht man das Chromatogramm mit einer 0,5%igen Lösung von Ninhydrin in Aceton, die 5% Essigsäure enthält, und erhitzt es zur Farbentwicklung 15 min auf 60° C. Die einzelnen Farbstreifen werden herausgeschnitten und mit je 5 ml 75%igem Alkohol eluiert. Die Messungen erfolgen bei 560 m μ . Für jede Aminosäure wird eine Eichkurve aufgestellt. Es ist zu empfehlen, daß zum Aufstellen der Eichkurven verwendete Aminosäuregemische bekannter Konzentrationen Seite an Seite mit der Probelösung auf demselben Filter entwickelt werden.

K. MACHNER

Die Identifizierung von Aminosäuren und Vitaminen in μ g-Größenordnung durch Bestimmung des Brechungsexponenten und des eutektischen Schmelzpunktes geben A. LACOURT, N. DELANDE und G. DEPADUWA¹ an. Zur Identifizierung werden die bei der Papierchromatographie erhaltenen Flecke entweder eluiert und die Elutionsflüssigkeit (meist Wasser) verdampft oder der Mikrosublimation unterworfen. Die Sublimation ist das einfachere und bei fast allen Aminosäuren anwendbare Verfahren. Bei Natriumlicht und einer Temperaturkonstanz von 20° C $\pm$ 0,1° C lassen sich die Brechungsindizes auf $\pm$ 0,002 Einheiten nach A. LACOURT u. Mitarb.² bestimmen. Eine sehr gute Unterscheidung der Substanzen ist auch durch den eutektischen Schmelzpunkt binärer Systeme möglich. Es bleibt das alleinige Mittel für die seltenen Fälle, in denen die Brechungsindizes gleich sind, wie z. B. bei Glycin und D,L- β -Phenylalanin. Verff. geben in Tabellen Brechungsindizes von 38 Aminosäuren und 15 Vitaminen sowie die Schmelztemperaturen zahlreicher binärer Systeme mehrerer Aminosäuren und Vitamine an. Mit dem Verfahren kann sowohl die Reinheit als auch die Identität einer Substanz geprüft werden. Es gibt oft eindeutigere Resultate als der R_f -Wert.

Für die photometrische Argininbestimmung gibt J. W. JANUS³ eine Modifikation an. Sie besteht darin, daß das von H. T. MACPHERSON⁴ an Stelle von α -Naphthol bei der Sakaguchi-Reaktion eingeführte Oxin durch 7-Chloroxin ersetzt wird. Die Empfindlichkeit ist größer, die Blindwerte sind niedriger und die durch andere Aminosäuren bedingten störenden Nebenreaktionen sind/geringer als bei Anwendung von Oxin. 5,7-Dichlor- und 5,7-Dibromoxin zeigen noch niedrigere Blindwerte, sind aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit ungeeignet. Dagegen sind sie beim Sichtbarmachen der Alkylguanidine bei der Papierchromatographie nach J. B. JEPSON und I. SMITH⁵ dem Oxin überlegen.

E. MÜLLER, Würzburg

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 100–108 (1956). Univ. Brüssel (Belgien).

² J. Pharmac. Belgique **11–12**, 552 (1953).

³ Nature (London) **177**, 529 (1956) Kodak Ltd., Wealdstone, Harrow (England).

⁴ Biochem. J. **40**, 470 (1946).

⁵ Nature (London) **172**, 1100 (1953); vgl. diese Z. **144**, 118 (1955).

Zur *amperometrischen Titration von Cystin in Proteinhydrolysaten* (nach Reduktion mit Natriumsulfit) mit Quecksilber(II)-chlorid verwenden J. P. E. HUMAN und S. J. LEACH¹ die in Abb. 2 abgebildete Zelle. Tropfcapillare und Gasauslaß sind im abgedichteten Stopfen *G* eingelassen, die Zuleitung zur Bodenanode ist eingeschmolzen. *H* ist die mit Glasfritten verschlossene Elektrolytbrücke zu einer Kalomelelektrode. Zunächst wird in die in *A* mit Grundlösung gefüllte und durch *B* mit Stickstoff vorbehandelte Zelle durch *C* die Probe zugesetzt und mit Stickstoff von *D* bei geschlossenem Hahn *F* in *A* eingedrückt, dann wird die Burette auf *C* aufgesetzt und titriert, wobei jede Zugabe von *E* mit Stickstoff nach *A* eingeführt und gleichzeitig in *A* durchgemischt wird. Durch Öffnen von *F* (Druckausgleich) kann sogar in *E* nachgespült werden. Der Widerstand der Anordnung zwischen Tropfcapillare und Kalomелеlektrode (gesättigte KCl-Lösung auch in der Brücke) liegt bei 1000 Ohm. K. CRUSE

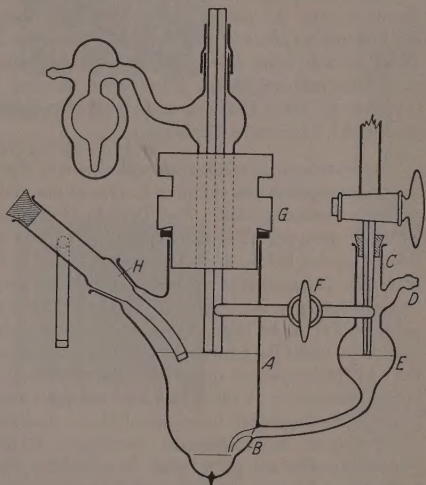


Abb. 2. Zelle für amperometrische Titrations nach HUMAN und LEACH

Eine *photometrische Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Leucin, Isoleucin und Phenylalanin in Eiweißhydrolysaten* geben S. LISSITZKY und G. LAURENT² an. Die Methode beruht auf papierchromatographischer Trennung der Aminosäuren und photometrischer Auswertung ihres Cadmium-Ninhydrinkomplexes im Eluat bei 505 m μ nach M. MORTREUIL und Y. KHOUVINE³. Zur Untersuchung gelangt Globin aus Hämoglobin Erwachsener und Neugeborener. — *Arbeitsweise*. 20 mg Globin werden mit 6 ml dreimal destillierter 6 n Salzsäure im zugeschmolzenen Pyrexrohr 6 Std bei 120° C hydrolysiert, durch dreimalige Vakuumdestillation vom Salzsäureüberschuß befreit und zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wird mit Wasser zu einem Volumen von 2 ml aufgenommen. Die anschließende Papierchromatographie erfolgt nach dem absteigenden Verfahren mit wassergesättigtem tert. Amylalkohol als Lösungsmittel in Diäthylaminatmosphäre⁴. Auf dem Boden der Chromatographiekammer befinden sich 2 Gefäße mit Wasser, das mit Amylalkohol gesättigt ist. Die zu untersuchenden Lösungen (10 bis 30 μ l) und Vergleichslösungen von Leucin, Isoleucin bzw. Phenylalanin (2 bis 12 μ g) werden in üblicher Weise auf Whatman Nr. 1-Papier aufgebracht. Die Chromatographie dauert 5 Tage bei 15 bis 18° C. Dann läßt man das Chromatogramm 6 Std

¹ Chem. and. Ind. 1956, 149—150. Wool Textile Res. Lab., C. S. I. R. O. Melbourne (Australien).

² Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) 37, 1177—1182 (1955). Fac. Med., Pharm., Marseille (Frankreich).

³ Bull. Soc. Chim. biol. 36, 425 (1954).

⁴ WORK, E.: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) 3, 400 (1949).

an der Luft bei Raumtemperatur trocknen, taucht es zur Entwicklung rasch in eine frisch bereitete 2%ige Lösung von Ninhydrin in Aceton, die 1% Essigsäure enthält und beläßt 15 bis 16 Std im Dunkeln. Die Flecke werden mit einem Bleistift markiert, hierauf in schmale Streifen zerschnitten, die man in 4 ml Lösungsgemisch taucht, das aus 0,5 ml einer Lösung von 1 T. CdCl_2 in 1000 T. 40%igem Methanol und 3,5 ml 40%igem Methanol besteht. Nach 1 Std photometriert man die Lösung bei 505 $m\mu$ und wertet an Hand der Eichkurven aus, die im Bereich 2 bis 12 μg Gerade sind. Die gefundenen Werte stimmen mit den mikrobiologisch oder säulenchromatographisch ermittelten Zahlen befriedigend überein [Einzelwerte (Gramm je 100 g Protein) z. B. 14,3 (biologisch) 15,1, 14,9, 15,2 (säulenchromatographisch), 14,6 (neue Methode)].

Jodometrische Bestimmungsmethoden von Tyrosin, Tryptophan und Methionin in Aminosäuregemischen gründen L. GENEVOIS und J. BARAUD¹ auf die von ihnen festgestellte Tatsache, daß 1 Mol Tyrosin (Tyr) im pH -Bereich 6,0—6,4 4 Atome Jod, 1 Mol Tryptophan (Tryp) zwischen pH 3,7 und 6,5 6 Atome J aufnimmt. Methionin (Meth) bindet bei pH 4—6 2 Atome Jod, die es beim Ansäuern auf pH 1 wieder freigibt. Die angegebenen pH -Bereiche müssen genau eingehalten werden. Die Reaktionen benötigen bei Tyr und Tryp etwa 2 Std zum vollständigen Ablauf. Bei pH 4 reagiert Tyr nicht mit Jod. Histidin nimmt unter den Versuchsbedingungen nur minimale, nicht ins Gewicht fallende Jodmengen auf; Cystein, das mit Jod reagiert, liegt in Hydrolysaten nicht vor; gegebenenfalls läßt es sich leicht mit Monobromacetat blockieren. Cystin und die übrigen Aminosäuren reagieren unter den gegebenen Bedingungen nicht mit Jod. — *Ausführung.* Jede Aminosäure soll in etwa 0,002 molarer Konzentration vorliegen. 10 ml Lösung bringt man mit 10 ml Phosphatpuffer auf pH 6, setzt 25 ml 0,02 n Jodlösung zu, läßt 2 Std bei $\sim 20^\circ \text{C}$ stehen und titriert mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Der Jodverbrauch entspricht der Summe $T = \text{Tryp} \times 6 + \text{Tyr} \times 4 + \text{Meth} \times 2$. Ein zweiter gleicher Ansatz wird nach 2 Std mit 2 ml konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht, mit einem bekannten Überschuß von Natriumthiosulfat versetzt und dann zurücktitriert: $P = \text{Tryp} \times 6 + \text{Tyr} \times 4$. Die Differenz $T - P = M$ ist dann $\text{Meth} \times 2$. Einen dritten Ansatz läßt man mit 10 ml Acetatpuffer 2 Std bei pH 4 stehen, setzt 25 ml 0,02 n Jodlösung zu und titriert mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung: $N = \text{Tryp} \times 6 + \text{Meth} \times 2$. Es ist dann $\text{Meth} = M/2$, $\text{Tryp} = (N - M)/6$ und $\text{Tyr} = (T - N)/4$.

E. MÜLLER, Würzburg

¹ Chim. analytique 38, 87—91 (1956). Faculté des Sciences, Bordeaux.